

Departament de Física i Enginyeria Nuclear
Universitat Politècnica de Catalunya

ESTUDI DE SALS FOSES MITJANÇANT LA DINÀMICA MOLECULAR

Aquesta tesi ha estat enregistrada
amb el núm. 692

Memòria del treball realitzat per Olga Alcaraz i Sendra per optar al grau de Doctora en Ciències, especialitat de Física, sota la direcció del Dr. Joaquim Trullàs i Simó.

Barcelona, octubre del 2000

Agraïments

Vull expressar el meu agraïment més sincer al director d'aquest treball, Dr. Joaquim Trullàs i Simó, per les hores que hi ha dedicat, pels seus consells, rigor i entusiasme amb que m'ha obsequiat tots aquests anys. També vull donar les gràcies al Dr. Moises Silbert, el qual ens ha facilitat els paràmetres dels potencials utilitzats en els capítols 3 i 4, i amb qui hem tingut l'ocasió de mantenir fructíferes discussions sobre els sistemes estudiats. Així mateix agraeixo al Dr. Manel Canales que em cedís algunes de les seves subrutines de càlcul de propietats espàcio-temporals en sistemes monocomponents, i al Dr. Spencer Howells que ens ha proporcionat dades experimentals dels factors d'estructura dinàmics del CuCl . Al Dr. Joan Àngel Padró, gràcies pels suggeriments i consells que ens ha donat al llarg de tot el treball.

No vull deixar de mencionar totes les persones (doctorands, professors i PAS) del departament de Física i Enginyeria Nuclear, que sempre m'han brindat la seva companyonia i que d'alguna manera o d'altra han contribuït en la realització d'aquesta tesi. Finalment, agraeixo al meu marit Josep Maria, als meus pares i a la resta de la família i amics, el suport incondicional que m'han donat tots aquests anys, sense el qual l'esforç realitzat hagués estat molt feixuc.

Índex

Agraïments III

Índex V

Introducció 1

Part I

Dinàmica molecular dels halurs de plata i tal·li fosos

Capítol 1

Introducció a les sals foses del tipus 1:1 11

1.1 Halurs alcalins 12

 1.1.1 Estructura cristal·lina dels halurs alcalins 12

 1.1.2 Potencials BMH-FT 15

 1.1.3 Estructura dels halurs alcalins fosos 17

 1.1.4 Dinàmica individual dels ions en els halurs alcalins fosos 18

 1.1.5 Corrents de càrrega i conductivitats iòniques dels halurs alcalins fosos 22

1.2 Halurs de coure i AgI 24

 1.2.1 Comportament superiònic dels halurs de coure i el AgI 24

 1.2.2 Potencials VR 26

 1.2.3 Estructura dels halurs de coure i el AgI fosos 28

 1.2.4 Comportament dinàmic dels halurs de coure i el AgI fosos 29

Capítol 2

Factors d'estructura estàtics 33

2.1 Càlcul dels factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth 34

2.1.1 Càlcul a partir de la funció de distribució radial	34
2.1.2 Càlcul directe	34
2.1.3 Mètode combinat	35
2.2 Factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth i de Bathia-Thornton	37
2.3 Factors d'estructura experimentals	40

Capítol 3

Dinàmica molecular del AgCl i el AgBr fosos	43
3.1 Introducció	44
3.2 Potencials efectius per al AgCl i el AgBr fosos	45
3.2.1 Parametrització del potencials efectius	46
3.2.2 Simulació MD dels AgX	48
3.2.3 Factors d'estructura totals	49
3.3 Estructura del AgCl i el AgBr fosos	51
3.4 Dinàmica del AgCl i el AgBr fosos	55
3.4.1 Autodifusió i conductivitat iònica	55
3.4.2 Funcions de correlació de velocitats	57
3.5 Influència de la massa i la mida en la dinàmica individual dels ions	59
3.5.1 Força quadràtica mitjana que actua sobre els ions	59
3.5.2 Predicció del comportament qualitatiu de les funcions d'autocorrelació de velocitats	60
3.5.3 Simulació de sistemes isotòpics	62

Capítol 4

Dinàmica molecular dels halurs de tal·li fosos	69
4.1 Introducció	70
4.2 Potencials efectius dels halurs de tal·li fosos	71
4.2.1 Parametrització del potencials efectius	71
4.2.2 Simulació MD dels TlX	74
4.2.3 Factors d'estructura totals	74
4.3 Estructura dels halurs de tal·li fosos	76
4.4 Dinàmica dels halurs de tal·li fosos	80
4.4.1 Autodifusió i conductivitat iònica	80
4.4.2 Funcions de correlació de velocitats	82

Part II

Fluctuacions de densitat i corrents en sals 1:1 foses

Capítol 5

Descripció espàcio-temporal del procés d'autodifusió en sals 1:1 foses	87
5.1 Característiques generals de les correlacions espàcio-temporals <i>self</i>	88
5.1.1 Funció de van-Hove <i>self</i>	88
5.1.2 Funció de <i>scattering</i> intermèdia <i>self</i>	90
5.1.3 Factor d'estructura dinàmic <i>self</i>	91
5.2 Models de partícula lliure i de partícula difusiva	92
5.2.1 Model de partícula lliure	92
5.2.2 Model de partícula difusiva	94
5.3 Autodifusió en el MDR	95
5.4 Factors d'estructura dinàmics <i>self</i> del CuCl: comparació amb resultats experimentals . . .	100

Capítol 6

Fluctuacions de densitat en sals 1:1 foses	105
6.1 Característiques generals de les fluctuacions de les densitats parcials de partícules en sals 1:1 foses	106
6.2 Característiques generals de les fluctuacions de les densitats de massa i càrrega en sals 1:1 foses	114
6.3 Fluctuacions de densitat en el RbCl, CuCl i CuI foses	121
6.3.1 Modes acústics i òptics	122
6.3.2 Fluctuacions de densitat en el MDR	127

Capítol 7

Correlacions entre corrents en sals 1:1 foses	131
7.1 Característiques generals dels corrents en sals 1:1 foses	132
7.1.1 Modes longitudinals acústics i òptics	135
7.1.2 Modes transversals acústics i òptics	140
7.2 Modes longitudinals en el RbCl, CuCl i CuI	145
7.3 Modes transversals en el RbCl, CuCl i CuI	150

Conclusions i perspectives

Conclusions	157
De la dinàmica molecular dels halurs de plata i tal·li fosos	157
De les fluctuacions de densitat i corrents en sals 1:1 foses	160
Perspectives	167

Apèndix

Apèndix A. Notació Bàsica	171
Apèndix B. Transformades de Fourier i correlacions	177
B.1 Transformades de Fourier temporals	178
B.2 Correlacions temporals	181
B.3 Transformades de Fourier i correlacions espacials	183
B.4 Transformades de Fourier i correlacions espàcio-temporals	186
Apèndix C. Propietats estructurals	189
C.1 Funcions de distribució radial	190
C.2 Correlacions de densitats parcials	192
C.3 Factors d'estructura estàtics parcials	194
C.4 Correlacions de densitat en general	196
C.5 Correlacions de densitats de partícules i de càrrega	198
C.6 Factors d'estructura de Bathia-Thornton	201
C.7 Factors d'estructura experimentals	202
Apèndix D. Funcions de correlació temporal i coeficients de transport	205
D.1 Correlacions temporals de variables dinàmiques	206
D.2 Funcions de correlació temporal i el seu espectre	208
D.3 Funcions de correlació temporal reals i parelles	210
D.4 Correlacions de variacions temporals	211

D.5 Funcions de correlació de velocitats	212
D.6 Funcions de correlació entre desplaçaments	214
D.7 Coeficients de transport	216
Apèndix E. Correlacions espàcio-temporals i dinàmica col·lectiva	219
E.1 Funcions de van-Hove parcials	220
E.2 Funcions de <i>scattering</i> intermèdies parcials	221
E.3 Factors d'estructura dinàmics parcials	223
E.4 Correlacions entre corrents parcials de partícules	225
E.5 Fluctuacions de la densitat i corrents de partícules, massa o càrrega	227
E.6 Factors d'estructura dinàmics experimentals	229

Referències

Referències	235
------------------------------	------------

Un model, com un mapa, no ho pot ensenyar tot. Si ho fes ja no seria un model sinó un duplicat. Per això la definició clàssica d'art com a *eliminació del que és superflu* també es pot aplicar als models, i el problema de qui en crea un és distingir entre el que és superflu i el que és essencial.

(D.S. Riggs)

Introducció

El treball que presentem *Estudi de sals foses mitjançant la dinàmica molecular* està integrat dins la línia de recerca *Simulació del comportament atòmic en la matèria condensada* en la que hi participen membres del Departament de Física i Enginyeria Nuclear de la Universitat Politècnica de Catalunya i del Departament de Física Fonamental de la Universitat de Barcelona. En aquest grup s'estudien mitjançant la simulació diferents sistemes com ara metalls líquids, sals foses, líquids moleculars, macromolècules, reaccions químiques, dissolucions, etc. La complexitat dels sistemes i de les propietats calculades a les simulacions ha anat creixent paral·lelament al progrés tecnològic dels ordinadors, i al desenvolupament de noves tècniques de simulació.

A grans trets, la simulació per ordinador de sistemes termodinàmics consisteix en la generació, a partir d'un model microscòpic, d'un conjunt de configuracions a partir de les quals es calculen les seves propietats aplicant la mecànica estadística. Els dos mètodes més coneguts són el de Monte Carlo (MC) i el de la dinàmica molecular (MD de l'anglès molecular dynamics).

El treball realitzat per Metropolis *et al.* (1953) va establir les bases de les simulacions MC. Amb aquesta tècnica es genera una successió de configuracions associades al col·lectiu canònic fent petits desplaçaments aleatoris de les posicions, acceptant-se o no les configuracions així

obtingudes en funció de la seva energia i de la densitat de probabilitat corresponent. En el mètode de Monte Carlo només es treballa en el subespai fàsic de les posicions i per tant únicament es poden determinar propietats estructurals. En les simulacions MD les configuracions es generen successivament integrant les equacions clàssiques del moviment de totes les partícules del sistema. D'aquesta forma s'obté una trajectòria a l'espai fàsic associada al col·lectiu microcanònic, a partir de la qual es calculen les corresponents propietats estructurals i dinàmiques.

Els primers models emprats a les simulacions eren representacions altament idealitzades de les molècules, com per exemple les esferes dures [Alder i Wainwright, 1957, 1959]. Al cap de pocs anys es van començar a fer simulacions utilitzant potencials continus de curt abast, com el de Lennard-Jones, primer en MC [Wood i Parker, 1957] i després en MD [Rahman, 1964; Verlet, 1967]. Un cop superada aquesta etapa inicial amb sistemes atòmics unicomponents i, gràcies al ràpid desenvolupament dels ordinadors, es van anar estudiant progressivament sistemes cada vegada més complexos.

Ja en el camp de les sals foses, l'any 1971 marca el punt de partida del progrés desenvolupat durant els darrers anys en l'estudi de les seves propietats microscòpiques. En el terreny experimental, aquell any Page i Mika van aplicar per primera vegada la tècnica de la difracció de neutrons amb el mètode de la substitució isotòpica per obtenir els factors d'estructura parcials del CuCl. D'altra banda, Woodcock i Singer (1971) van realitzar la primera simulació d'una sal fosa (el KCl) aplicant el mètode de Monte Carlo. Poc després es van començar a fer simulacions de sals foses amb el mètode de la dinàmica molecular [Woodcock, 1971; Lantelme *et al.* 1974].

Des de l'any 1971 fins ara s'han realitzat una extensa sèrie de simulacions de sals foses prop del punt de fusió, ja sigui amb el mètode MC com amb el MD (veure els *reviews* de Sangster i Dixon, 1976; Enderby i Neilson, 1980; Barayai *et al.* 1986; Rovere i Tosi, 1986; McGreevy, 1987; o el llibre de March i Tosi, 1984).

Cal subratllar que les simulacions de sistemes iònics presenten, quan se les compara amb els monoatòmics, una doble complicació. Els sistemes tenen dues espècies químiques i, a més a més, intervé la interacció coulombiana que és de llarg abast. En el nostre grup de recerca els primers treballs de simulació de sistemes iònics es deuen als Drs. Antoni Giró i Joaquim Trullàs que van implementar el mètode d'Ewald (que permet calcular les interaccions de llarg abast) al programa de MD i van fer simulacions d'alguns halurs de metalls nobles foses (CuCl, CuBr, CuI i AgI).

Aquestes sals tenen un comportament superiònic abans de fondre, és a dir la seva conductivitat iònica té valors comparables amb els de la fase líquida. Aquests treballs van ser els primers d'una fructífera col·laboració amb el Dr. Moisès Silbert i els seus col·laboradors de la Universitat de East Anglia (UEA) a Norwich, Anglaterra.

Les propietats que aleshores es calculaven eren bàsicament, les funcions de distribució radial, funcions de correlació de velocitats, funcions de correlació de desplaçaments, i algunes propietats estructurals i de transport que se'n deriven, com per exemple els nombres de coordinació, els coeficients de difusió o les conductivitats iòniques.

Quan vaig iniciar el meu treball de simulació de sals foses sota la direcció del Dr. Joaquim Trullàs, ens vam plantejar dos objectius. El primer consistia en completar, amb la col·laboració del grup de Norwich, l'estudi de les sals foses binàries d'ions monovalents (sals 1:1) amb l'estudi del AgCl, AgBr i dels halurs de tal·li (TlCl, TlBr i TlI). El segon objectiu era ampliar l'estudi de la dinàmica col·lectiva dels halurs de coure foses amb l'estudi de les fluctuacions locals de les densitats parcials de partícules, de massa i de càrrega, i dels seus corrents longitudinals i transversals. Tots dos objectius els hem assolit i els resultats corresponents els presentem per separat en la part I i II d'aquesta memòria. Els quatre primers capítols constitueixen la part I del treball i els tres últims la part II.

Per tal de contextualitzar aquest treball en el primer capítol fem una introducció a les sals 1:1 foses que ja s'havien estudiat abans, és a dir, els halurs alcalins i els halurs de coure i el AgI. En ell posem de relleu les característiques principals d'aquestes sals i expliquem els models que s'han utilitzat per estudiar-les.

En el segon capítol expliquem la primera contribució d'aquest treball a les simulacions de sals foses en el nostre grup de recerca. Aquesta ha consistit en millorar el càlcul dels factors d'estructura estàtics, que només els determinàvem a partir de la integració de les funcions de distribució radial, amb la implementació de l'algorisme per calcular-los directament al llarg de la simulació. El fet de disposar de bons factors d'estructura estàtics permet la comparació amb resultats experimentals de difracció elàstica de neutrons. A més a més, en aquest capítol aprofitem per descriure a l'espai recíproc les propietats estructurals dels halurs alcalins i de coure foses.

En el capítol tercer, presentem els resultats de la MD del AgCl i el AgBr foses que hem obtingut

considerant els potencials proposats conjuntament amb els Drs. Moisès Silbert i Çetin Tasseven de la UEA. Aquests potencials permeten reproduir raonablement bé els factors d'estructura i les conductivitats iòniques experimentals. L'anàlisi de les funcions de distribució radial i els factors d'estructura estàtics, així com de les funcions de correlació de velocitats i els desplaçaments quadràtics mitjans, mostra que aquestes dues sals tenen un comportament intermedi entre els halurs alcalins (on els anions i cations tenen una mida molt semblant) i els halurs de coure (on els cations són molt més petits que els anions). A l'últim apartat fem un estudi de la influència de la massa i la mida dels ions en la seva dinàmica individual.

L'estructura del capítol quatre, on presentem els resultats dels halurs de tal·li és molt similar a la del capítol anterior. En aquest cas la coincidència dels nostres resultats amb els factors d'estructura i les conductivitats iòniques experimentals és especialment satisfactòria.

Com ja hem dit, a la segona part d'aquest treball hem estudiat les fluctuacions locals de les densitats parcials de partícules, de massa i de càrrega, i dels seus corrents longitudinals i transversals. El comportament mitjà d'aquestes propietats dinàmiques locals (que depenen del temps i la posició) en sistemes en equilibri termodinàmic es descriu mitjançant l'espectre de les seves components a l'espai recíproc, és a dir la doble transformada de Fourier de les seves correlacions espàcio-temporals. Per poder fer aquest estudi hem hagut d'incorporar al programa de MD el càlcul de les funcions de correlació temporal de les components a l'espai recíproc de les fluctuacions de densitat, anomenades funcions de *scattering* intermèdies, i dels seus corrents longitudinals i transversals. També hem hagut d'implementar els programes d'anàlisi per calcular els seus espectres.

Per a l'estudi de les fluctuacions de densitat i dels corrents en els halurs de coure fosos hem triat el CuCl i el CuI. En el CuCl els ions més grans (els anions) són més lleugers que els cations, en canvi, en el CuI són més pesants. A més a més, aquest estudi l'hem completat amb dos halurs alcalins com el KCl i el RbCl. El KCl, que es pot considerar pràcticament com un model de sal fosa simple on els cations i els anions només es distingeixen pel signe de la seva càrrega, permet il·lustrar les principals característiques d'aquestes propietats en sals 1:1 foses. En el RbCl els cations i els anions també són de mida pràcticament idèntica, però la seva simetria es trenca perquè tenen masses diferents. Així, amb aquestes quatre sals podem veure quina és la influència de la massa i la mida en aquestes propietats.

En el capítol cinc estudiem el procés d'autodifusió dels ions mitjançant les funcions de *scattering* intermèdies *self* (que només tenen en compte les correlacions d'un ió amb ell mateix) i els seus espectres, anomenats factors d'estructura dinàmics *self*. A l'últim apartat comparem els resultats de les nostres simulacions per al CuCl amb els resultats experimentals de difracció quasi-elàstica de neutrons obtinguts pel Dr. Spencer Howells del Rutherford Appleton Laboratory.

El capítol sis l'hem dedicat a les fluctuacions de densitat en sals 1:1 foses mitjançant les funcions de *scattering* intermèdies i els corresponents factors d'estructura dinàmics. Aquestes funcions revelen la presència de modes col·lectius acústics i òptics associats a les fluctuacions de la densitat de massa i de càrrega, respectivament. Aquests modes són una reminiscència dels modes acústic i òptic a l'estat sòlid.

En el capítol set estudiem les correlacions entre els corrents longitudinals i transversals, així com dels modes col·lectius que hi estan relacionats.

Finalment presentem les conclusions i les perspectives de continuació d'aquest treball.

A més a més, hem inclòs cinc apèndix on fem un recull argumentat de totes les definicions de les propietats que hem estudiat. A l'apèndix A fem un resum de la notació que hem utilitzat. L'apèndix B és un recull de les definicions de les transformades Fourier i de les correlacions espacials, temporals, i espàcio-temporals, en el que destaquem algunes de les propietats més rellevants. A l'apèndix C expliquem quines són les funcions que descriuen les propietats estructurals estàtiques, com per exemple les funcions de distribució radial o els factors d'estructura estàtics. L'apèndix D està dedicat a les funcions de correlació temporal i les seves propietats en general, i a les correlacions entre velocitats i entre desplaçaments, en particular. Per acabar, a l'apèndix E fem un resum de les definicions de les funcions de correlació espàcio-temporals entre fluctuacions de densitat o entre corrents i les seves transformades de Fourier, les quals són l'objecte de la part II d'aquest treball.

Part del contingut d'aquesta tesi s'ha publicat o està a punt de publicar-se en els següents articles:

TASSEVEN, Ç.; TRULLÀS, J.; ALCARAZ, O.; SILBERT, M.; GIRÓ, A. "Static structure and ionic transport in molten AgBr and AgCl" 1997 *J. Chem. Phys.* **106**, 7286

TASSEVEN, Ç.; ALCARAZ, O.; TRULLÀS, J.; SILBERT, M.; GIRÓ, A. "Integral equations calculations and computer simulations of the static structure and ionic transport in molten tallium halides" 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 11061.

ALCARAZ, O.; TRULLÀS, J. "Mass and size dependence of single ion dynamics in molten monohalides" (*J. Chem. Phys.*, pendent de publicació)

Durant el temps en que s'ha realitzat aquest treball també hem publicat

TASSEVEN, Ç.; ALCARAZ, O.; TRULLÀS, J.; SILBERT, M., 1997 "Integral Equations Calculations and Computer Simulations of the Static Structure and Ionic Transport in Molten Nickel Halides" 1998 *High Temperature Materials and Processes* **17**, 165.

Part I

Dinàmica molecular dels halurs de plata i tal·li fosos

Capítol 1

Introducció a les sals foses del tipus 1:1

En aquest capítol fem una introducció a les sals foses del tipus 1:1 diferenciant els halurs alcalins d'alguns halurs de metalls nobles que abans de fondre tenen un comportament superiònic (CuCl, CuBr, CuI i AgI).

Les sals foses que han estat més estudiades, tant a nivell teòric i experimental com en simulació, són els halurs alcalins. Aquestes sals es caracteritzen perquè a la fase cristal·lina són bons aïllants elèctrics, fonen a temperatures al voltant dels 1000 K i després de la fosa esdevenen uns bons conductors iònics. Pel que fa als halurs de metalls nobles, presenten característiques que els diferencien considerablement dels halurs alcalins: tots fonen a temperatures més baixes, de l'ordre dels 700 K, i abans de fondre es produeixen desordres en la seva estructura que condueixen a un augment considerable de la conductivitat iònica.

Hem dividit aquest capítol en dos grans apartats. El primer està dedicat als halurs alcalins i el segon als halurs de coure i el AgI. Per a tots aquests sistemes fem una revisió de les seves estructures cristal·lines a la fase sòlida, el procés de fusió, els potencials d'interacció a parelles utilitzats per descriure'ls i les propietats estructurals i dinàmiques més rellevants de les sals ja foses.

1.1 Halurs alcalins

1.1.1 Estructura cristal·lina dels halurs alcalins

Els halurs alcalins cristal·litzen en dues estructures típiques: la del NaCl i la del CsCl.

L'estructura del NaCl, també coneguda com estructura de sal gemma (en anglès *rock salt*), és la que se'ns presenta més habitualment. Consta de dues xarxes cúbiques centrades en les cares (fcc, de l'anglès *face-centered cubic*), una de cations i l'altra d'anions, que estan desplaçades una respecte a l'altra mitja diagonal de la cel·la bàsica (veure figura 1.1). Si no diferenciem entre ions positius i negatius, l'estructura és cúbica simple (sc, de l'anglès *simple cubic*). En el NaCl el número de coordinació (és a dir, el nombre de veïns més propers) entre ions diferents és $N_{+-} = 6$, i entre ions iguals és $N_{++} = N_{--} = 12$.

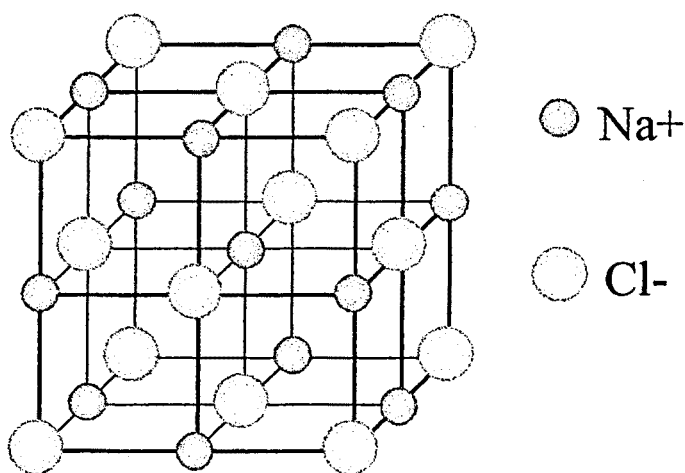


Fig. 1.1: Estructura cristal·lina del NaCl.

A temperatura i pressió ambient, l'estructura del tipus CsCl únicament es dona en el CsI, CsBr i, òbviament, en el CsCl, tot i que abans de fondre, aquest últim experimenta una transició de fase cap a l'estructura del NaCl.

L'estructura del CsCl consta de dues xarxes cúbiques simples, una de cations i l'altra d'anions, desplaçades una respecte a l'altra mitja diagonal (veure figura 1.2). Si hom no distingeix entre partícules diferents l'estructura és de tipus cúbica centrada en el cos (bcc, de l'anglès *body-centered cubic*). En aquest cas cada ió està envoltat de vuit ions de signe contrari ($N_{+-} = 8$). Cal

subratllar que quan anem més enllà dels primers veïns, les dues esferes de coordinació següents contenen ions del mateix signe, la primera 6 i la segona 12.

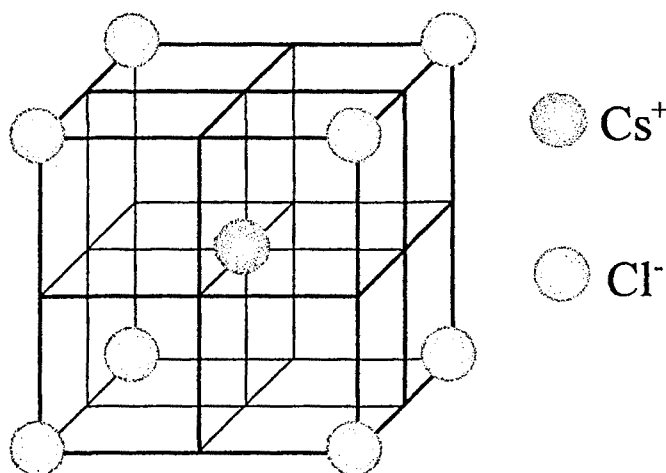


Fig. 1.2: Estructura cristal·lina del CsCl.

En les sals 1:1 sembla que hi ha una relació directa entre el quocient dels radis iònics (σ_+/σ_-) i l'estructura en què cristal·litzen. Goldschmidt va demostrar que, considerant els ions com esferes dures, en aquelles sals en què la seva mida és semblant ($0.8 < \sigma_+/\sigma_- \leq 1$) l'estructura que minimitza l'energia de la xarxa és del tipus CsCl, en els cristalls en què el quocient dels radis iònics està entre $0.4 < \sigma_+/\sigma_- \leq 0.8$ l'estructura que minimitza l'energia de cohesió és del tipus NaCl i, finalment, en les sals en què la diferència de mida entre cations i anions és gran ($\sigma_+/\sigma_- \leq 0.4$) l'estructura òptima és la de la blenda de zinc [March i Tosi, 1984].

No hi ha cap halur alcalí que cristal·litzi en l'estructura de la blenda de zinc. Aquesta estructura, com hem vist, es dona en sals 1:1 en què els ions tenen mides molt diferents, com per exemple els halurs de coure i el AgI.

L'estructura de la blenda de zinc (veure figura 1.3) consta de dues xarxes fcc, una d'anions i l'altra de cations, interpenetrades i separades l'una respecte a l'altra un quart de diagonal. Si no es fa distinció entre les diferents partícules s'obté una estructura com la del diamant. En la blenda de zinc el número de coordinació entre els veïns més propers de signe contrari és $N_{+-} = 4$, i entre els d'igual signe és $N_{++} = N_{--} = 12$.

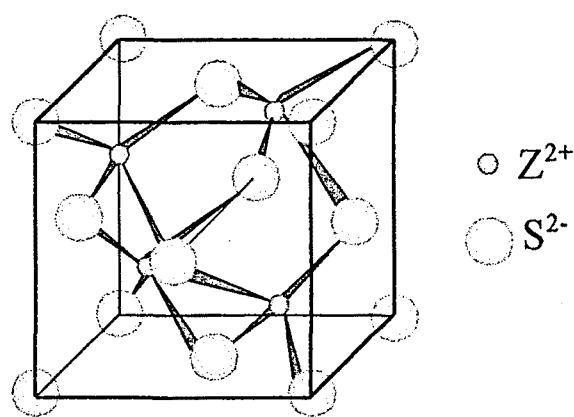


Fig. 1.3: Estructura cristal·lina de la blenda de zinc.

Tenint en compte el que hem explicat fins ara, es pot veure que a mesura que el quocient dels radis iònics baixa, també ho fa el número d'ions de signe contrari que es poden coordinar al voltant d'un determinat ió. A la taula 1:1 mostrem els números de coordinació dels halurs dels metalls alcalins, de coure i de plata [March i Tosi, 1984].

	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag
F	6	6	6	6	6	4	6
Cl	6	6	6	6	8	4	6
Br	6	6	6	6	8	4	6
I	6	6	6	6	8	4	4

Taula 1.1: Nombre de coordinació N_c d'algunes sals 1:1 a temperatura i pressió estàndard.

A la fase sòlida, tots els halurs alcalins són bons aïllants iònics. La seva baixa conductivitat, de l'ordre de $10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, és deguda principalment a la presència de defectes de Schottky induïts tèrmicament. Els **defectes de Schottky** són defectes puntuals que consisteixen en la presència local d'igual nombre de vacants d'ions positius i negatius (figura 1.4).

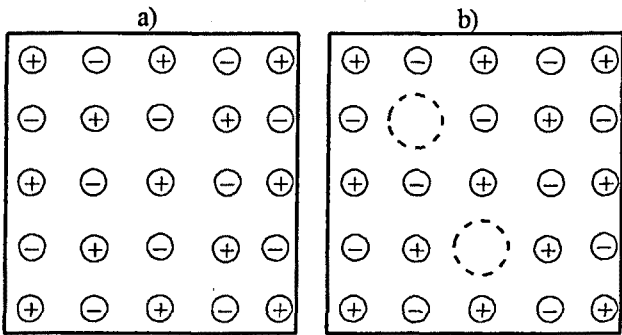


Fig. 1.4: a) Exemple de xarxa cristal·lina bidimensional.
b) Xarxa cristal·lina amb defectes de Schottky.

Quan els halurs alcalins fonen passen a ser bons conductors, amb una conductivitat iònica de l'ordre de $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Les estructures cristal·lines es mantenen estables fins al punt de fusió, que es troba al voltant dels 1000 K. En el procés de fosa, el seu volum relatiu $\Delta V = (V_l - V_s) / V_s$, experimenta un augment important, d'entre el 10% i el 30%, acompanyat d'un increment d'entropia de l'ordre de $24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

A la fase líquida, la seva energia interna és molt semblant a la que tenen a la fase sòlida, sent molt més important, com a conseqüència de l'energia de cohesió de les interaccions coulombianes, la contribució de l'energia potencial que no pas la de la cinètica.

1.1.2 Potencials BMH-FT

Les propietats termodinàmiques i estructurals dels halurs alcalins fosos poden ser descrites bastant bé utilitzant models d'ió rígid. Inicialment aquests models van ser proposats per a caracteritzar les sals a la fase cristal·lina i posteriorment es va veure com també funcionaven bé en la descripció de la sal fosa.

En els models d'ió rígid hom suposa que els diferents ions interactuen mitjançant un potencial additiu a parelles (ϕ^{IR}), que es pot descompondre en un terme de coulomb (ϕ^{qq}) de llarg abast més termes de curt abast (ϕ^{shr}), un per tenir en compte les repulsions que experimenten els ions a distàncies curtes degut al solapament dels embolcalls electrònics (ϕ^{rep}) i termes correctius (ϕ^{cor}) com els de van der Waals [Sangster i Dixon, 1976].

$$\phi^{IR} = \phi^{qq} + \phi^{shr} = \phi^{qq} + \phi^{rep} + \phi^{cor} \quad (1.1)$$

Un d'aquests models que ha funcionat molt bé per descriure els halurs alcalins fosos és el que anomenem potencial de **Born-Mayer-Huggins** (BMH) amb els paràmetres de **Fumi-Tosi** (FT). Aquest potencial interiònic ve donat per

$$\phi_{ab}^{BMH}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_a z_b}{r} + b_{ab} \exp[\gamma(\sigma_a + \sigma_b - r)] - \frac{C_{ab}}{r^6} - \frac{D_{ab}}{r^8} \quad (1.2)$$

on el terme repulsiu és del tipus exponencial de Born-Mayer i els termes correctors de r^{-6} i r^{-8} corresponen a la interacció dipol-dipol i dipol-quadrupol induïts respectivament. Fumi i Tosi (1964) van considerar que els ions interactuaven amb tota la seva càrrega $z = |z_+| = |z_-| = 1$, i van

avaluar a partir d'estudis a l'estat sòlid els paràmetres empírics b_{ab} , B i els radis iònics σ_a . Els coeficients de van der Waals, C_{ab} i D_{ab} , ja havien estat determinats amb anterioritat per Mayer [Mayer, 1933 a].

Les propietats estructurals obtingudes a partir de les simulacions amb un model BMH-FT concorden força bé amb els resultats de difracció de neutrons corresponents a aquells halurs alcalins als quals s'ha pogut aplicar aquesta tècnica, és a dir el KCl, el NaCl, el RbCl i el CsCl [McGreevy, 1987]. Pel que fa a propietats dinàmiques, com per exemple els coeficients de difusió, els resultats obtinguts també són bastant acceptables d'acord amb les dades experimentals disponibles [Ciccoti *et al.* 1976].

També s'han considerat models d'ió polaritzable com per exemple els *shell models* [Sangster i Dixon, 1976]. En aquests models un ió es representa amb un nucli lligat a una closca mitjançant un oscil·lador harmònic. La suma de les càrregues del nucli i de la closca és la càrrega efectiva de l'ió. La polaritzabilitat dels ions es parametritza amb la càrrega de l'embolcall i la constant recuperadora de l'oscil·lador. En quant a l'estructura, els resultats obtinguts considerant models d'ió rígid i d'ió polaritzable són molt similars (tot i que potser amb aquest últim s'observen lleugeres millores quan es fa una comparació amb els experiments). En canvi els coeficients de difusió sembla que es veuen fortament alterats amb la inclusió de la polaritzabilitat electrònica. Més recentment Wilson i Madden han proposat un model d'ió polaritzable alternatiu [Wilson i Madden, 1993].

En aquest treball hem emprat els potencials BHM-FT per simular els halurs alcalins fosos. A les taules 1.2 i 1.3 presentem els paràmetres utilitzats en les simulacions.

	z_+	z_-	$\gamma(\text{\AA}^{-1})$	$\sigma_+(\text{\AA})$	$\sigma_-(\text{\AA})$
KCl	1	-1	2.967	1.463	1.585
NaCl	1	-1	3.155	1.170	1.585
RbCl	1	-1	3.140	1.587	1.585
NaI	1	-1	3.685	0.940	2.03

Taula 1.2: Valors de les càrregues (z_+ i z_-), del paràmetre γ i dels radis iònics (σ_+ i σ_-) dels potencials BMH-FT per al KCl, NaCl, RbCl [Sangster i Dixon, 1976] i NaI [Dixon i Sangster, 1976].

		$b_{ab}(\text{eV})$	$C_{ab}(\text{eV } \text{\AA}^6)$	$D_{ab}(\text{eV } \text{\AA}^8)$
KCl	++	0.264	15.10	15.19
	+-	0.211	30.00	45.63
	--	0.158	77.81	156.3
NaCl	++	0.264	1.050	0.500
	+-	0.211	7.000	8.688
	--	0.158	72.40	145.6
RbCl	++	0.264	37.13	51.25
	+-	0.211	49.38	83.75
	--	0.158	81.25	162.5
NaI	++	0.264	1.050	0.500
	+-	0.211	11.94	19.38
	--	0.158	245.0	68.75

Taula 1.3: Paràmetres del potencial BMH-FT per al KCl, NaCl, RbCl [Sangster i Dixon, 1976] i NaI [Dixon i Sangster, 1976].

1.1.3 Estructura dels halurs alcalins fosos

Tant els experiments com les simulacions revelen que l'estructura dels halurs alcalins fosos ve marcada per l'existència d'un ordre coulombià que es caracteritza per una alternança espacial d'ions de càrrega diferent. Cada ió està envoltat d'una primera capa de coordinació d'ions de signe contrari dins de la qual la penetració d'ions amb la mateixa càrrega és gairebé nul·la.

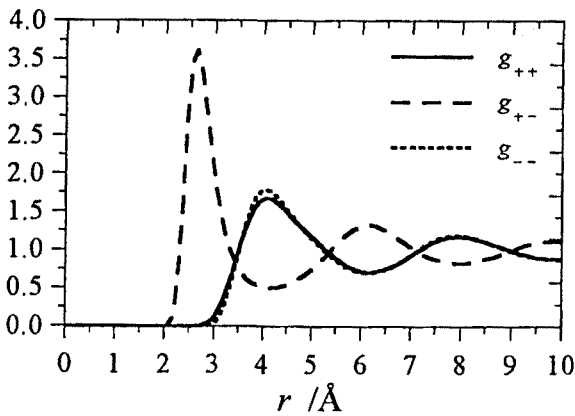


Fig. 1.5: Funcions de distribució radial del NaCl a 1164 K.

A la figura 1.5 mostrem les funcions de distribució radial del NaCl on es veu clarament que g_{++} i g_{--} a distàncies inferiors a la posició del primer màxim de g_{+-} són zero, la qual cosa indica que la penetració de càrrega és nul·la. L'alternança espacial de càrrega queda reflectida en el fet que els pics de g_{++} i de g_{--} estan aproximadament en antifase amb g_{+-} . Els efectes repulsius de curt abast que impedeixen que les estructures col·lapsin degut a les interaccions coulombianes es posen de manifest en la zona de volum exclòs que hi ha a distàncies inferiors a 2 Å on $g(r) = 0$.

En els halurs alcalins fosos el número de veïns propers de signe contrari, N_{+-} , oscil·la entre 4.5 i 5 en les sals que fonen a partir d'una estructura del tipus NaCl (en el sòlid és 6), mentre que es troba entre 6.5 i 7 en les que cristal·litzen en l'estructura del tipus CsCl (en el sòlid és 8). Pel que fa al número de coordinació entre ions propers del mateix signe, $N_{++} = N_{--}$, els valors acostumen a trobar-se entre 12.5 i 13 (en el sòlid és 12). Així, malgrat que en la fase líquida N_{+-} és lleugerament inferior al valor de la fase sòlida, i $N_{++} = N_{--}$ és lleugerament superior, sembla com si després de fondre l'estructura local de les sals conservés característiques de l'estructura del cristall abans de la fosa.

1.1.4 Dinàmica individual dels ions en els halurs alcalins fosos

Les úniques magnituds que ens permeten estudiar experimentalment les propietats dinàmiques individuals de les partícules d'un líquid són els coeficients d'autodifusió i els factors d'estructura dinàmics *self*. Els coeficients d'autodifusió donen informació macroscòpica del desplaçament individual de les partícules, mentre que els factors d'estructura dinàmics permeten fer un estudi a nivell microscòpic del procés d'autodifusió. L'inconvenient d'aquests últims és que només es poden obtenir en alguns sistemes mitjançant experiments de *scattering* inelàstic incoherent de neutrons. L'estudi mitjançant MD dels factors d'estructura dinàmics *self* és l'objecte de la part II d'aquest treball.

Un dels grans avantatges de la dinàmica molecular és que permet estudiar la dinàmica individual a nivell microscòpic mitjançant funcions de correlació temporals que no són accessibles experimentalment (veure l'apèndix D). Aquestes funcions són els desplaçaments quadràtics mitjans (dqm), $Q_a^s(t) = \frac{1}{3} \langle r_{i_a}^2(t) \rangle$, i les funcions d'autocorrelació de velocitats (facv), $\Lambda_a^s(t) = \frac{1}{3} \langle \vec{v}_{i_a}(t) \vec{v}_{i_a}(0) \rangle$, que sempre presentem normalitzades, $C_a^s(t) = (m_a/k_B T) \Lambda_a^s(t)$. A partir d'aquestes funcions i les relacions d'Einstein i de Green-Kubo es poden determinar els coeficients d'autodifusió, D_a^s .

A la següent figura es mostren sobreposades les funcions $Q_a^s(t)$ i $C_a^s(t)$ del KCl fos. El KCl és una sal que s'apropa molt al model de sal fosa simple consistent en un sistema bicomponent en què les dues espècies únicament difereixen en el signe de la seva càrrega. En el KCl la massa i mida dels dos tipus d'ions és molt similar i els potencials $\phi_{+,+}(r) \approx \phi_{-,-}(r)$, en conseqüència es tracta d'un sistema amb un alt grau de simetria entre ions + i -, en el que $Q_+^s(t) \approx Q_-^s(t)$ i $C_+^s(t) \approx C_-^s(t)$.

Abans, però, d'analitzar les característiques dinàmiques específiques dels halurs alcalins, és bo aprofitar aquesta figura per parlar dels tres règims dinàmics que hom distingeix a l'estat líquid.

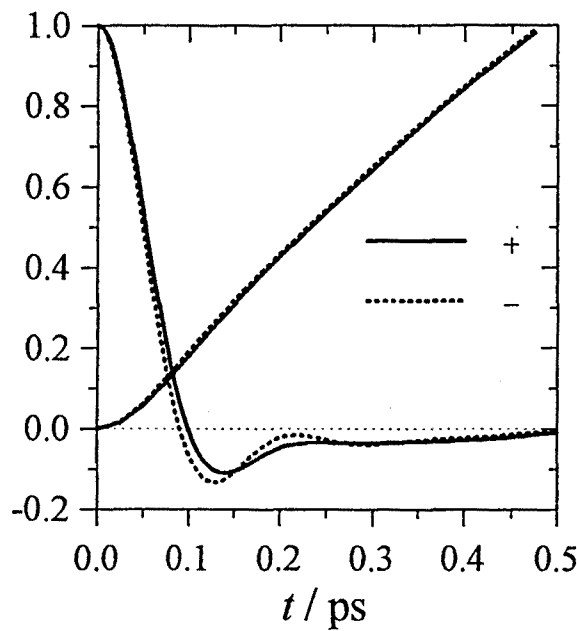


Fig. 1.6: Desplaçaments quadràtics mitjans (funcions que comencen a zero) i les funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades (les que comencen a 1), per al KCl a 1173 K.

En els sistemes clàssics que interactuen amb un potencial continu, la funció normalitzada pot ser desenvolupada a temps curts com [Balucani i Zoppi, 1994]

$$C_a^s(t) = 1 - \frac{1}{2!} \Omega_a^2 t^2 + \dots \quad (1.3)$$

on Ω_a és la freqüència d'Einstein. El quadrat de Ω_a és el moment d'ordre segon de l'espectre de $C_a^s(t)$ i és proporcional a la força quadràtica mitjana que actua sobre la partícula, $\langle F_a^2 \rangle$, i inversament proporcional a la massa de la partícula, m_a , d'acord amb

$$\Omega_a^2 = \frac{1}{m_a} \frac{\langle F_a^2 \rangle}{3 k_B T} = \frac{1}{m_a} K_a = \frac{1}{m_a} \sum_b x_b K_{ab} \quad (1.4)$$

on

$$K_{ab} = \frac{4}{3} \pi \rho \int_0^{\infty} g_{ab}(r) \left[\frac{d^2 \phi_{ab}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi_{ab}}{dr} \right] r^2 dr \quad (1.5)$$

depèn únicament de l'estructura i el potencial. Aleshores, tenint en compte que

$$\frac{k_B T}{m_a} C_a^s(t) = \frac{1}{2} \frac{d^2 Q_a^s(t)}{dt^2} \quad (1.6)$$

el desenvolupament a temps curts del dqm és

$$Q_a^s(t) = \frac{k_B T}{m_a} \left[t^2 - \frac{1}{12} \Omega_a^2 t^4 + \dots \right] \quad (1.7)$$

Per a temps molt curts, $t \ll 1/\Omega_a$, els desenvolupaments anteriors mostren que l'autocorrelació de la velocitat d'una partícula és completa, $C_a^s(t \rightarrow 0) \rightarrow 1$, i que el dqm augmenta quadràticament amb el temps com si es tractés d'una partícula lliure. Per això és diu que estem en el **règim de partícula lliure** (FPR, de l'anglès *free particle regime*).

Per a temps de l'ordre de $\tau \sim 1/\Omega_a$ (10^{-15} s en les sals foses) estem en el **règim cinètic** o **règim de dinàmica molecular** (MDR, de l'anglès *molecular dynamics regime*) en el qual les interaccions modifiquen el comportament de la partícula lliure de manera que el creixement del dqm s'alenteix i la velocitat comença a descorrelacionar-se. En els líquids la facv decau a valors negatius i presenta un primer mínim, conegut com *backscattering*, que indica que la velocitat ha canviat de sentit. En alguns casos les partícules poden arribar a realitzar un moviment vibratori dins la primera capa de coordinació, en certa manera semblant al que experimenten en els sòlids, i $C_a^s(t)$ presenta oscil·lacions.

Per a temps molt grans, $t \gg 1/\Omega_a$, una partícula ha interactuat moltes vegades amb les altres partícules i la seva velocitat està completament descorrelacionada amb el seu valor inicial, de manera que $C_a^s(t)$ s'anul·la. L'efecte promitjat de totes aquestes interaccions és el que s'observa macroscòpicament. Aquest règim es coneix com **règim difusiu** o **règim hidrodinàmic** (HDR, de l'anglès *hydrodynamic regime*) i correspon a la zona lineal de $Q_a^s(t)$, el pendent de la qual és el coeficient d'autodifusió.

En els halurs alcalins els coeficients d'autodifusió d'ambdós ions són semblants i de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (veure taula 1.6 del següent apartat). Els coeficients obtinguts en les simulacions utilitzant models d'ió rígid acostumen a ser més petits que els experimentals, i canvien bastant si es fan servir els models d'ió polaritzable [March i Tosi, 1994].

A la figura 1.7 mostrem les funcions $C_a^s(t)$ i $Q_a^s(t)$ del NaCl. En aquest sistema, com en la majoria dels halurs alcalins, els potencials d'interacció són força simètrics, $\phi_{++}(r) \approx \phi_{--}(r)$ i $g_{++}(r) \approx g_{--}(r)$, de manera que la força quadràtica mitjana que actua sobre els cations i els anions és molt semblant, $K_+ \approx K_-$, $\langle F_+^2 \rangle \approx \langle F_-^2 \rangle$ i la freqüència d'Einstein dels ions lleugers és més gran que la dels pesants. Per aquesta raó, d'acord amb l'equació 1.7 en el règim de partícula lliure els ions més lleugers (els cations en el NaCl i $\Omega_+ > \Omega_-$) es desplacen més que els pesants en un mateix interval de temps. Després, per a temps prou grans, en el règim hidrodinàmic, el pendent d'ambdós dqm és molt semblant.

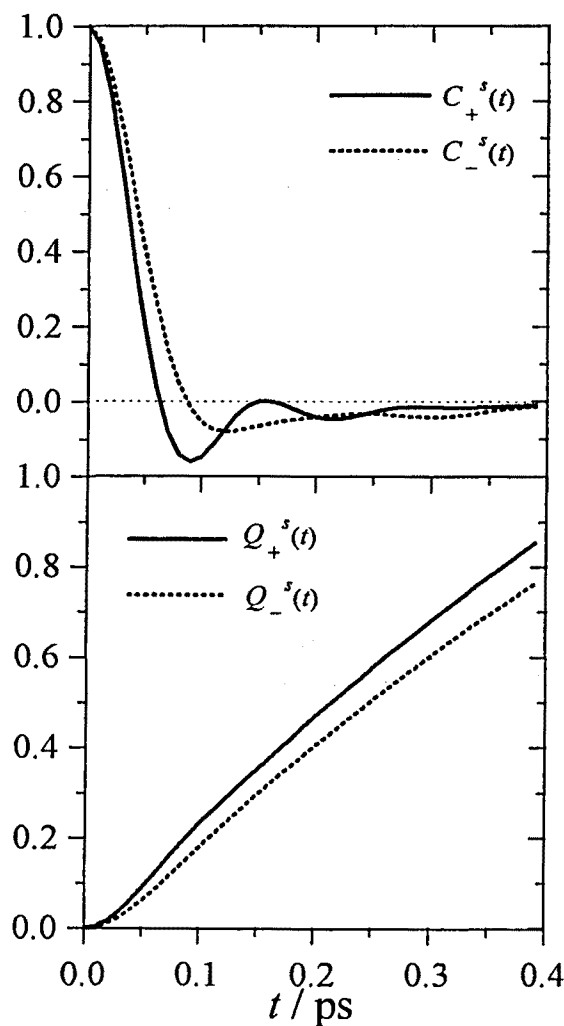


Fig. 1.7: Funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades (figura superior) i desplaçaments quadràtics mitjans (figura inferior) per al NaCl a 1164 K.

Respecte a les facv dels halurs alcalins, la dels ions lleugers decau més ràpid. A més a més, la facv del ions lleugers presenta un *backscattering* més pronunciat que la dels ions pesants i oscil·la. Aquest fet reflecteix que els ions lleugers realitzen un moviment vibratori dins de la capa d'ions més pesants de signe contrari que temporalment els envolta.

1.1.5 Corrents de càrrega i conductivitats iòniques dels halurs alcalins fosos

La dinàmica col·lectiva de les sals foses pot ser estudiada experimentalment amb una magnitud macroscòpica com és la conductivitat iònica o bé, a nivell microscòpic, fent experiments de *scattering* inelàstic coherent de neutrons que permeten determinar els factors d'estructura dinàmics. En la segona part d'aquest treball entrarem en l'estudi dels factors d'estructura dinàmics. Ara centrarem la nostra discussió en la relació que hi ha entre la conductivitat en el cas de sistemes 1:1 i una sèrie de funcions de correlació que es poden calcular en les simulacions de dinàmica molecular (veure l'apèndix D).

En un sistema binari de càrregues amb $x_+z_+ + x_-z_- = 0$, la funció d'autocorrelació de corrents de càrrega, $\Lambda_{zz}(t)$, és directament proporcional a la funció d'autocorrelació de la velocitat relativa entre els centres de masses, $\Lambda_{+-}(t)$,

$$\Lambda_{zz}(t) = -z_+z_- \Lambda_{+-}(t) \quad (1.8)$$

En un sistema 1:1,

$$\Lambda_{+-}(t) = \frac{1}{12} N \langle [\vec{u}_+(t) - \vec{u}_-(t)] [\vec{u}_+(0) - \vec{u}_-(0)] \rangle \quad (1.9)$$

i pot ser separada en una contribució *self*, que només té en compte les autocorrelacions individuals, i un terme *distinct*, que té en compte les correlacions creuades entre ions diferents,

$$\Lambda_{+-}(t) = \frac{1}{2} [\Lambda_+^s(t) + \Lambda_-^s(t)] + \frac{1}{4} \Lambda_{+-}^d(t) \quad (1.10)$$

Malgrat que el terme *distinct*, $\Lambda_{+-}^d(t)$, porta els subíndexs + i -, s'ha de tenir present que, a part de les correlacions creuades entre ions d'espècies diferents, també té en compte correlacions entre ions diferents d'una mateixa espècie. Aquest terme sempre el presentem en forma normalitzada, $\delta(t)$, i per a un sistema 1:1 es pot escriure com

$$\delta(t) = \frac{1}{4} \frac{\Lambda^d(t)}{\Lambda_{+-}(0)} = \frac{1}{2} \frac{1}{k_B T} \frac{m_+ m_-}{m_+ + m_-} \Lambda^d(t) \quad (1.11)$$

En un sistema 1:1 simètric com el KCl, la funció $\delta(t)$ és exactament igual a la diferència entre la funció d'autocorrelació de corrents de càrrega normalitzada, $C_{ZZ}(t) = \Lambda_{ZZ}(t)/\Lambda_{ZZ}(0)$, i la funció d'autocorrelació de velocitats normalitzada, $C^s(t) \approx C_+^s(t) \approx C_-^s(t)$.

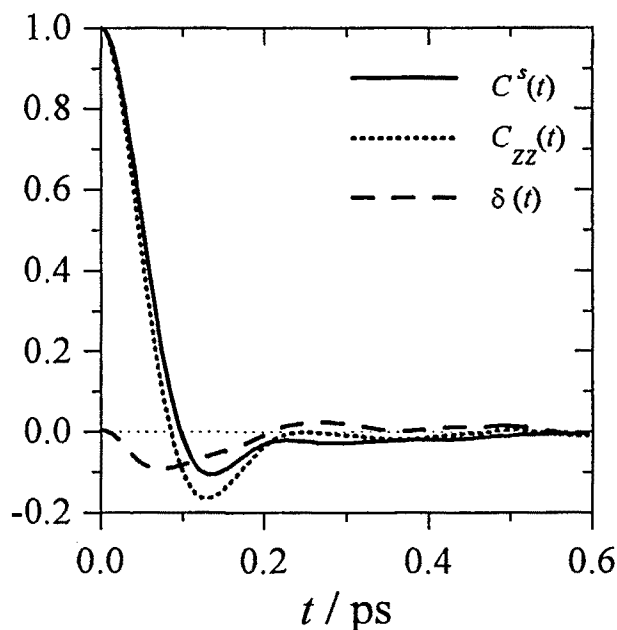


Fig. 1.8: Funció d'autocorrelació de velocitats normalitzada (línia contínua) i funció d'autocorrelació del corrent de càrrega normalitzada (línia puntejada) per a un model de sal simètrica com el KCl fós. La línia discontinua és $\delta(t)$.

Es pot demostrar que en un mateix instant les velocitats de partícules diferents estan completament descorrelacionades i per tant $\delta(t=0)=0$ [Trullàs i Padró, 1993]. En gairebé tots els halurs alcalins $\delta(t)$ inicialment decau cap a valors negatius, per augmentar a continuació fins a valors positius i finalment tendir a zero (veure figura 1.8). Aquest comportament és l'oposat del que s'observa en líquids binaris amb potencials del tipus Lennard-Jones, en què $\delta(t)$ comença augmentant fins a un primer màxim per després disminuir i oscil·lar al voltant de zero fins arribar a anul·lar-se [Trullàs i Padró, 1994].

La conductivitat iònica, σ , es pot calcular a partir de

$$\sigma = \frac{\rho e^2}{k_B T} \int_0^\infty \Lambda_{ZZ}(t) dt \quad (1.12)$$

que en el cas de sistemes binaris esdevé

$$\sigma = \sigma_{NE}(1 - \Delta) \quad (1.13)$$

on

$$\sigma_{NE} = \frac{\rho e^2}{k_B T} (x_+ z_+^2 D_+^s + x_- z_-^2 D_-^s) \quad (1.14)$$

és l'aproximació de Nernst-Einstein i

$$\Delta = - \frac{x_+ x_-}{(x_- D_+^s + x_+ D_-^s)} \int_0^\infty \Lambda_{+-}^d(t) dt \quad (1.15)$$

és un factor corrector que inclou totes les correlacions creuades. El factor Δ , però, és millor calcular-lo a partir de $\Delta = 1 - (\sigma/\sigma_{NE})$. En gairebé tots els halurs alcalins fosos que hem estudiat $\Delta \geq 0$, i els valors de la conductivitat iònica obtinguts a les simulacions s'ajusten bastant bé als valors experimentals (veure taula 1.7 del següent apartat).

1.2 Halurs de coure i AgI

1.2.1 Comportament superiònic dels halurs de coure i el AgI

Així com els halurs alcalins a la fase sòlida són sistemes iònics cristal·lins pràcticament aïllants, els halurs de coure i el AgI abans de fondre ja tenen conductivitats iòniques elevades, comparables a la sal fosa, de l'ordre de $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, i es diu que tenen un comportament superiònic. Aquesta conductivitat és deguda principalment als cations, que són bastant més petits que els anions. Concretament, el CuBr, CuI i AgI abans de fondre passen per una fase superiònica en la que la subxarxa dels cations es fon i aquests es difonen dins de la subxarxa d'anions que encara manté l'estructura cristal·lina. Aquests materials, doncs, abans de la fosa presenten propietats comunes als líquids i als sòlids cristal·lins.

La temperatura de fusió dels halurs de coure i el AgI, de l'ordre dels 700 K, és sensiblement

inferior a la dels halurs alcalins. A més a més, l'increment de l'entropia en fondre és aproximadament la meitat del que es produeix en els halurs alcalins [March *et al*, 1984]. Això s'explica perquè, d'alguna manera, és com si la xarxa d'un dels ions s'hagués fos abans d'arribar a la fosa de tot el cristall.

A temperatura i pressió ambient, el AgI és un aïllant en el qual usualment coexisteixen les fases β (estructura cristal·lina del tipus wurtzita) i γ (estructura del tipus blenda de zinc). Si s'augmenta la temperatura a 419 K, la sal experimenta una transició de fase a α -AgI en què la conductivitat és 10^4 vegades superior que a les fases anteriors [Keen *et al*, 1993]. En el α -AgI els ions iodur formen una estructura bcc i els ions Ag^+ es mouen dins de la subxarxa d'ions I^- , creant i destruint contínuament defectes de Frenkel, és a dir, abandonant la seva posició a la xarxa per passar a l'interior d'un interstici (figura 1.9). És per aquest motiu que el moviment dels cations ha estat descrit com una subxarxa fosa d'ions Ag^+ que es difonen dins la subxarxa cristal·lina d'ions I^- . Aquest comportament es veu reforçat pel fet que tant els ions Ag^+ com els I^- són bastant polaritzables, la qual cosa implica que els seus embolcalls electrònics es distorsionen amb facilitat afavorint d'aquesta manera el trànsit dels cations dins la subxarxa d'anions.

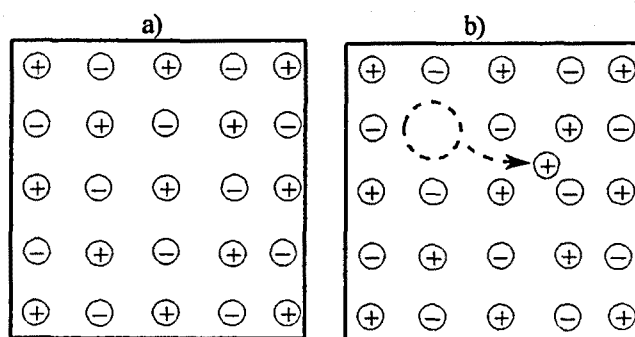


Fig. 1.9: a) Xarxa cristal·lina bidimensional b) Xarxa cristal·lina amb defectes de Frenkel

El CuCl, CuBr i CuI a temperatures baixes estan en la fase γ amb estructura del tipus blenda de zinc. En aquesta fase, a mida que la temperatura augmenta, els cations ja poden desplaçar-se i la conductivitat pot arribar a ser de l'ordre de $0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ abans de passar a la fase β . En la fase β , amb estructura del tipus wurtzita, la conductivitat segueix augmentant. Quan el CuBr i el CuI arriben a 664 K i 643 K respectivament experimenten una transició cap a la fase superiònica α , on en el CuBr els ions Br^- formen una xarxa bcc, i en el CuI els ions I^- una fcc, a través de la qual els ions de Cu^+ es poden difondre. El CuCl fon abans d'arribar a la fase α havent assolit valors de la conductivitat iònica comparables a la dels altres halurs de coure [Rovere i Tosi, 1986].

1.2.2 Potencials VR

A l'hora de buscar un model de potencial que permetés reproduir les característiques dels halurs de coure i el AgI, el primer que es va constatar és que alguns potencials, com els BMH, que van bé per descriure els halurs alcalins, no funcionen per explicar les propietats d'aquestes sals.

Partint dels potencials inicialment proposats per Vashishta i Rahman (1978) per simular el α -AgI, Parrinello, Rahman i Vashishta (1983) van ajustar els paràmetres més òptims per simular la transició de la fase β a la fase α del AgI. Aquests tipus de potencials els anomenarem VR.

Howe *et al.* (1985) van suggerir que les sals superiòniques foses haurien de presentar característiques semblants a les que tenen a la fase sòlida abans de fondre. Va ser això el que va portar Stafford i Silbert (1987) a calcular teòricament (amb l'aproximació HNC) els factors d'estructura i les funcions de distribució radial del AgI líquid, fent servir un potencial de la forma VR amb els paràmetres proposats per Parrinello *et al.* (1983). Els resultats que van obtenir van ser parcialment confirmats per Takahashi *et al.* (1988) a l'aplicar la difracció de neutrons al AgI fos.

Seguint un procediment anàleg al de Parrinello *et al.* (1983), Stafford *et al.* (1990) van ajustar els paràmetres dels potencials VR al CuCl i al CuBr i, junt amb els paràmetres obtinguts per Vashishta i Rahman (1979) per al CuI, van calcular amb l'aproximació HNC els factors d'estructura i les funcions de distribució radials d'aquests tres halurs de coure foses. Cal destacar que els trets principals de l'estructura que van obtenir per al CuCl són els mateixos que presenten els resultats experimentals de Page i Mika (1971) i d'Eisenberg *et al.* (1982); així com els obtinguts posteriorment per Shirakawa *et al.* (1991). Les simulacions de dinàmica molecular van validar els resultats obtinguts amb l'aproximació teòrica HNC, i van permetre calcular propietats dinàmiques que van fer possible elaborar una hipòtesi del mecanisme de difusió dels ions en aquestes sals [Trullàs *et al.* 1990].

El potencial efectiu de la forma VR també és un potencial del tipus ió rígid. Les seves principals característiques són la introducció d'una diferència de mida dels ions important ($\sigma_+/\sigma_- \sim 0.25$) suggerida per les estructures cristal·logràfiques i que, a diferència dels paràmetres de Fumi i Tosi, consideren càrregues efectives $z=|z_+|=|-z_-|<1$ per tenir en compte l'efecte de l'apantallament electrònic [Enderby i Neilson, 1980]. El fet de considerar càrregues efectives permet aconseguir

que els sistemes fonguin aproximadament a l'estat termodinàmic experimental.

Els potencials VR vénen donats per

$$\phi_{ab}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_a z_b}{r} + \frac{H_{ab}}{r^{\eta_{ab}}} - \frac{P_{ab}}{r^4} - \frac{C_{ab}}{r^6} \quad (a, b = +, -) \quad (1.16)$$

El primer terme del potencial és la interacció coulombiana entre les càrregues efectives.

El segon terme descriu la repulsió que experimenten els ions quan se solapen les capes externes d'electrons i és de la forma proposada per Pauling amb

$$H_{ab} = A_{ab} (\sigma_a + \sigma_b)^{\eta_{ab}} \quad (1.17)$$

on σ_a és el radi iònic dels ions de l'espècie a . A_{ab} i η_{ab} són paràmetres empírics que ens donen la intensitat de la interacció repulsiva i que juntament amb z_a i z_b s'ajusten a la constant de xarxa cristal·lina, l'energia de cohesió i la compressibilitat de la sal a baixes temperatures.

El tercer terme correspon a la interacció efectiva atractiva entre monopols i dipols induïts que sorgeix quan un ió és polaritzat pel camp elèctric creat per un altre ió amb

$$P_{ab} = \frac{e^2}{2} (\alpha_a z_b^2 + \alpha_b z_a^2) \quad (1.18)$$

on α_a és la polaritzabilitat electrònica dels ions de l'espècie a .

L'últim terme descriu la interacció dipol-dipol o de van der Waals amb

$$C_{ab} = \frac{3}{2} \alpha_a \alpha_b (E_a^{-1} + E_b^{-1})^{-1} \quad (1.19)$$

on E_a és l'energia característica de l'ió de l'espècie a .

Tant en els halurs de coure com en el AgI la polaritzabilitat dels anions és molt superior a la dels cations, $\alpha_- \gg \alpha_+$, i per aquest motiu s'aproxima $\alpha_+ \sim 0$. D'aquí se segueix que $P_{++} = C_{++} = P_{+-} = 0$.

A les taules 1.4 i 1.5 presentem els paràmetres utilitzats en les simulacions dels halurs de coure i el AgI.

	z_+	z_-	$\alpha_+ (\text{\AA}^3)$	$\alpha_- (\text{\AA}^3)$
AgI	0.6	-0.6	0	6.52
CuI	0.6	-0.6	0	6.52
CuBr	0.4828	-0.4828	0	4.47
CuCl	0.501	-0.501	0	3.45

Taula 1.4: Càrregues efectives i polaritzabilitats electròniques dels halurs de coure i AgI

		η_{ab}	H_{ab}	P_{ab}	C_{ab}
AgI	++	11	0.014804	0	0
	+-	9	114.48	1.1736	0
	--	7	446.64	2.3472	6.93
CuI	++	7	0.01196	0	0
	+-	7	12.982	1.1736	0
	--	7	399.578	2.3472	6.93
CuBr	++	7	0.00536	0	0
	+-	7	5.986	0.5209	0
	--	7	185.463	1.0419	9.028
CuCl	++	7	0.00389	0	0
	+-	7	4.292	0.433	0
	--	7	132.614	0.866	5.773

Taula 1.5: Paràmetres del potencial VR per als halurs de coure i AgI. Les distàncies estan donades en Å i les energies en $e^2(4\pi\epsilon_0)^{-1} \text{\AA}^{-1} = 14.4 \text{ eV} = 23.07 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

1.2.3 Estructura dels halurs de coure i el AgI fosos

Tant les simulacions de dinàmica molecular com els experiments revelen que l'estructura dels halurs de coure i el AgI fosos presenta trets diferencials respecte a l'estructura dels halurs alcalins. A la figura 1.10 es presenten les funcions de distribució radial del CuCl a 773 K, obtingudes mitjançant simulació utilitzant el potencial VR.

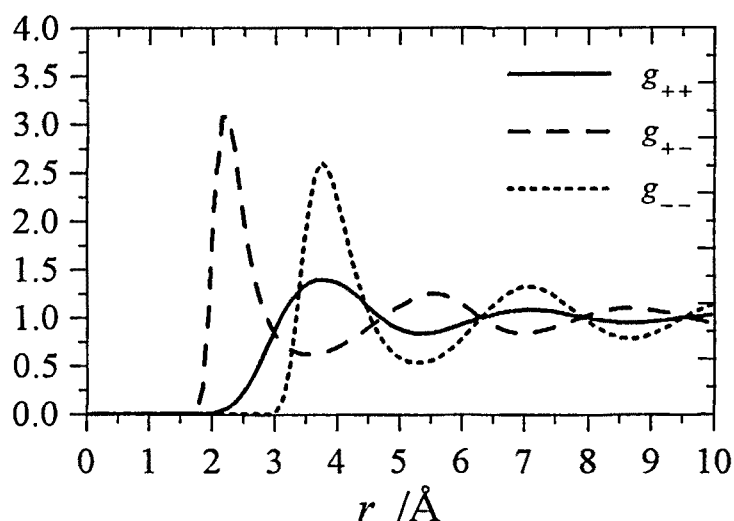


Fig. 1.10: Funcions de distribució radial del CuCl a 773 K.

L'asimetria entre ϕ_{++} i ϕ_{--} , principalment deguda al fet que $\sigma_+ < \sigma_-$, provoca que les diferències entre g_{++} i g_{--} siguin molt pronunciades. La funció de distribució radial dels ions grans, g_{--} , presenta una estructura molt més marcada que la dels petits, g_{++} . Els ions de coure tenen un alt grau de penetració en la primera capa de coordinació d'ions negatius i també s'observa que la fondària del primer mínim de g_{+-} és inferior que en els halurs alcalins.

Igual que en els halurs alcalins, sembla que l'estructura d'aquestes sals després de la fosa conserva alguna cosa d'allò que havia estat la seva estructura cristal·lina abans de fondre. Els números de coordinació N_{+-} obtinguts en aquests sistemes són de l'ordre de 4, i $N_{++} \approx N_{--} \approx 12$, igual que els de les estructures del tipus blenda de zinc i wurtzita.

1.2.4 Comportament dinàmic dels halurs de coure i el AgI fosos

Les propietats dinàmiques obtingudes en les simulacions dels halurs de coure i el AgI fosos també mostren algunes peculiaritats. Per tal de comentar-les, a la figura 1.11 mostrem les funcions de correlació de velocitats i els desplaçaments quadràtics mitjans del CuI fos.

El pendent dels desplaçaments quadràtics mitjans dels cations en el HDR és unes tres vegades més gran que el dels anions ($D_+/D_- \approx 3$). Sembla com si a la fase líquida aquestes sals mantinguessin el comportament superiònic d'abans de fondre.

	T (K)	ρ (\AA^{-3})	D_+^s ($10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}$)	D_-^s ($10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}$)	D_+^s/D_-^s
KCl	1173	0.0235	7.8	7.9	1.1
RbCl	1023	0.0221	3.8	4.2	0.9
AgI	1073	0.0273	7.4	2.3	3.2
CuCl	773	0.0443	9.3 (6.4)	2.4 (2.1)	3.9 (3.1)
CuBr	953	0.0348	14.4	4.5	3.2
CuI	938	0.0282	9.5	2.5	3.8

Taula 1.6: Coeficients de difusió obtinguts a les simulacions MD per al KCl, RbCl, AgI, CuCl, CuBr i CuI a les temperatures i densitats que s’indiquen a la taula. Entre parèntesis s’indiquen els coeficients de difusió experimentals de Poignet *et al.* (1981).

Fins ara les úniques dades experimentals de què es disposa dels coeficients de difusió d'aquests sistemes són les del CuCl [Poignet *et al.* 1981]. Quan es comparen els valors de D_+^s i D_-^s obtinguts en la simulació amb els experimentals es constata que aquests últims són inferiors. Malgrat aquest fet, la dinàmica molecular reproduceix la gran diferència de difusivitat.

En tots aquests sistemes la facv dels ions petits (cations) presenta un *backscattering* molt feble. En canvi, la dels ions grans té un *backscattering* més pronunciat i és força oscil·latòria. Això suggereix que els ions grans realitzen un moviment vibratori dins de la closca d'ions del mateix signe que els envolta, mentre que els petits tenen un comportament marcadament difusiu [Trullàs *et al.* 1990].

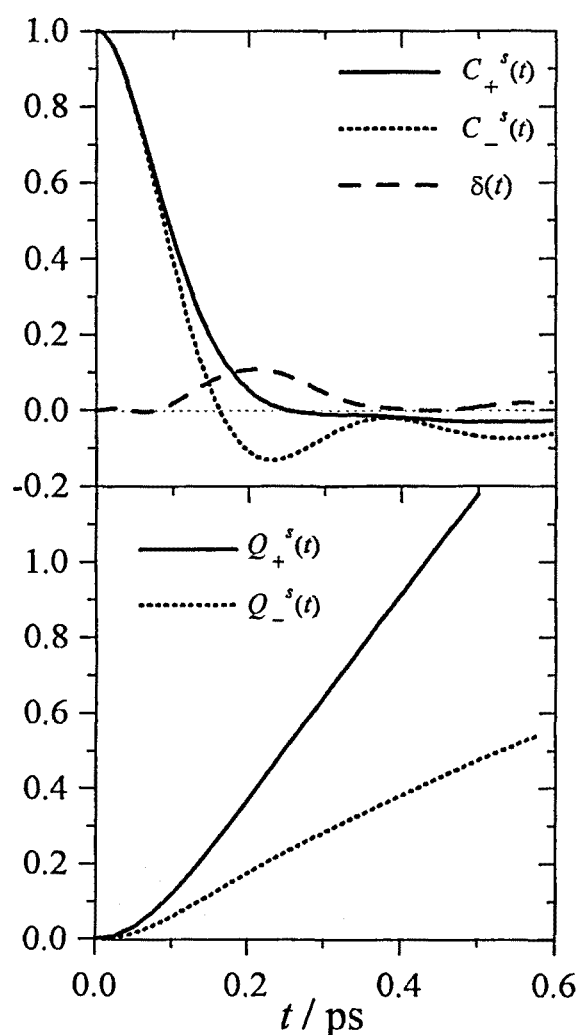


Fig. 1.11: Funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades i $\delta(t)$ (figura superior) i desplaçaments quadràtics mitjans (figura inferior) per al CuI a 1033 K.

La determinació de la conductivitat iònica d'aquests sistemes va anar precedida d'una petita discussió. L'expressió que s'utilitza per fer el càlcul conté la càrrega de l'ió, i calia decidir si aquesta era la càrrega efectiva que s'empra en el potencial o bé si es tractava de la càrrega completa. Nosaltres creiem que l'opció correcta és considerar $z = 1$ perquè aquesta és la càrrega que realment transporta l'ió. Quan es fa la comparació amb la conductivitat iònica experimental es veu que per al AgI el càlcul fet amb $z = 1$ s'ajusta millor al valor experimental. Pensem que el desacord que s'observa en el CuCl és degut al fet que en aquest sistema els coeficients de difusió obtinguts són superiors als determinats experimentalment, i per aquest motiu la conductivitat iònica queda sobreestimada.

	$\sigma \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)}^{-1}$ exp	$\sigma \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)}^{-1}$ MD ($z=1$)	$\sigma \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)}^{-1}$ MD (z_{eff})	Δ
KCl	2.5	2.7		0.07
RbCl	1.6	1.7		0.08
AgI	2.7	2.9	1.0	-0.3
CuCl	3.7	9.8	2.5	-0.5
CuBr	3.0	9.6	2.2	-0.5
CuI		5.0	1.8	-0.3

Taula 1.7: Comparació de les conductivitats iòniques experimentals [Janz *et al.* 1968] amb els valors obtinguts mitjançant dinàmica molecular utilitzant en el càlcul la càrrega unitària de l'ió i la càrrega efectiva. A l'última columna es presenten els valors de Δ obtinguts amb MD per a aquests sistemes

En contraposició amb el que succeeix en els halurs alcalins, on la funció de correlació $\delta(t)$ primer decau a valors negatius i després augmenta a valors positius, en els halurs de coure i el AgI inicialment pren valors positius (igual que en els líquids Lennard Jones) i tendeix a mantenir-los, la qual cosa es tradueix en el fet que Δ sigui negativa [Trullàs i Padró, 1997].

Capítol 2

Factors d'estructura estàtics

Des d'un punt de vista experimental, la principal font d'informació sobre l'estructura d'un líquid prové dels factors d'estructura estàtics, $S(k)$, que s'obtenen mitjançant la difracció de neutrons. En canvi, en simulació és molt més directe el càlcul de les funcions de distribució radials, $g(r)$. Per aquest motiu, i perquè les $g(r)$ són més fàcils d'interpretar que les $S(k)$, en el nostre grup l'estudi de l'estructura s'ha centrat en el de les $g(r)$. Per tal de poder fer una comparació directa entre els resultats de les simulacions i els experimentals, la primera aportació d'aquest treball ha consistit en calcular les $S(k)$ de les sals foses ja estudiades. L'estudi d'aquestes funcions ens ha ajudat a entendre i interpretar les propietats estructurals a l'espai recíproc de les k 's.

En aquest capítol comencem explicant quins són els mètodes que hem utilitzat per calcular els factors d'estructura estàtics. Seguidament mostrem els factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth i de Bathia-Thornton obtinguts en halurs alcalins i halurs de coure, i en descrivim els trets més característics. L'últim apartat està dedicat als factors d'estructura totals, els quals es poden comparar amb resultats d'experiments de difracció elàstica de neutrons.

2.1 Càlcul dels factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth

El càlcul dels factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth, a partir dels quals es poden calcular els de Bathia-Thornton i els experimentals (veure l'apèndix C), es pot fer amb tres mètodes.

2.1.1 Càlcul a partir de la funció de distribució radial

El primer mètode per calcular els factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth consisteix en calcular-los a partir de les funcions de correlació de parelles, $h_{ab}(r)=g_{ab}(r)-1$, un cop s'ha acabat la simulació fent la següent integral,

$$S_{ab}(k) = \delta_{ab} + x_a x_b \rho \int_0^{\infty} (g_{ab}(r)-1) \frac{\sin(kr)}{kr} 4\pi r^2 dr \quad (2.1)$$

Per poder fer aquesta integral és necessari que $g_{ab}(r)$ tendeixi a 1. En les sals foses les $g_{ab}(r)$ presenten un comportament oscil·latori força marcat fins a distàncies elevades, la qual cosa requereix que les simulacions es facin amb sistemes prou grans.

Si el càlcul es fa amb la $g_{ab}(r)$ obtinguda en sistemes petits el factor d'estructura resultant és bastant dolent (veure figura 2.1 a). En canvi, quan es treballa amb sistemes grans (veure figura 2.1 b) s'obtenen uns factors d'estructura bastant acurats excepte per a valors de k petits, en què sovint apareix un petit arrissat (figura 2.1 a i b).

2.1.2 Càlcul directe

El segon mètode consisteix en calcular directament durant la simulació $S_{ab}(k)$, que per a $k \neq 0$ es poden escriure com

$$S_{ab}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i_a=1}^{N_a} \exp(i\vec{k}\vec{r}_{i_a}) \sum_{j_b=1}^{N_b} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_{j_b}) \right\rangle \quad (2.2)$$

Com que $S_{ab}(k)$ són reals, només cal calcular la part real d'aquesta expressió, això és,

$$S_{ab}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i_a=1}^{N_a} \cos(\vec{k}\vec{r}_{i_a}) \sum_{j_b=1}^{N_b} \cos(\vec{k}\vec{r}_{j_b}) + \sum_{i_a=1}^{N_a} \sin(\vec{k}\vec{r}_{i_a}) \sum_{j_b=1}^{N_b} \sin(\vec{k}\vec{r}_{j_b}) \right\rangle \quad (2.3)$$

Per fer aquest càlcul primer s'ha de definir el conjunt de vectors \vec{k} per als quals es pot calcular el factor d'estructura. Tenint en compte les condicions de contorn periòdiques que s'imposen al fer les simulacions, els vectors només poden ser del tipus

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n} \quad (2.4)$$

on \vec{n} és un vector de components enteres i $L=(N/\rho)^{1/3}$ és el costat del cub considerat, la qual cosa implica que el valor de k més petit a què es pot accedir queda limitat a $k_{\min} = 2\pi/L$.

Com que en els sistemes isòtrops els factors d'estructura són funcions reals que només depenen del mòdul de \vec{k} , a l'hora de calcular $S_{ab}(k)$ per a un k concret s'ha de fer la mitjana de les funcions $S_{ab}(\vec{k})$ obtingudes per als diferents vectors amb el mateix mòdul. De fet, com que les parts reals de $S_{ab}(-\vec{k})$ i $S_{ab}(\vec{k})$ coincideixen, només cal considerar la meitat dels vectors amb el mateix mòdul (com a màxim).

A mida que el valor de k augmenta, el nombre de vectors amb el mateix mòdul es fa molt gran i el seu càlcul és molt costós si es consideren tots. Per això, a partir d'un cert valor de k és aconsellable només considerar alguns dels vectors amb el mateix mòdul.

L'avantatge d'aquest mètode sobre l'anterior és que s'obtenen bons resultats de $S_{ab}(k)$ per a valors de k petits. En canvi, per a valors de k intermedis, les $S_{ab}(k)$ de vegades presenten una mica de soroll que no millora amb l'estadística (figura 2.1 c). L'inconvenient d'aquest mètode és el seu cost en temps de càlcul, ja que a cada pas de temps s'ha de fer el producte escalar de cada vector \vec{k} per cada vector posició \vec{r}_{i_a} , i sumar els seus sinus i cosinus. Aquest inconvenient no es produeix amb el mètode anterior ja que la determinació de $S_{ab}(k)$ es fa a posteriori a partir de les funcions de distribució radial.

2.1.3 Mètode combinat

El tercer mètode que proposem és una combinació dels dos que hem explicat anteriorment. Consisteix en calcular directament el factor d'estructura fins a valors de k una mica més grans que el de la posició del pic principal, i comparar-lo amb l'obtingut integrant la $g_{ab}(r)$. En tots els casos s'ha comprovat que, a partir d'un determinat nombre d'ona, les dues funcions coincideixen bé. En aquest nombre d'ona s'empalma el $S_{ab}(k)$ calculat directament amb el resultant de la

integració (figura 2.1 d).

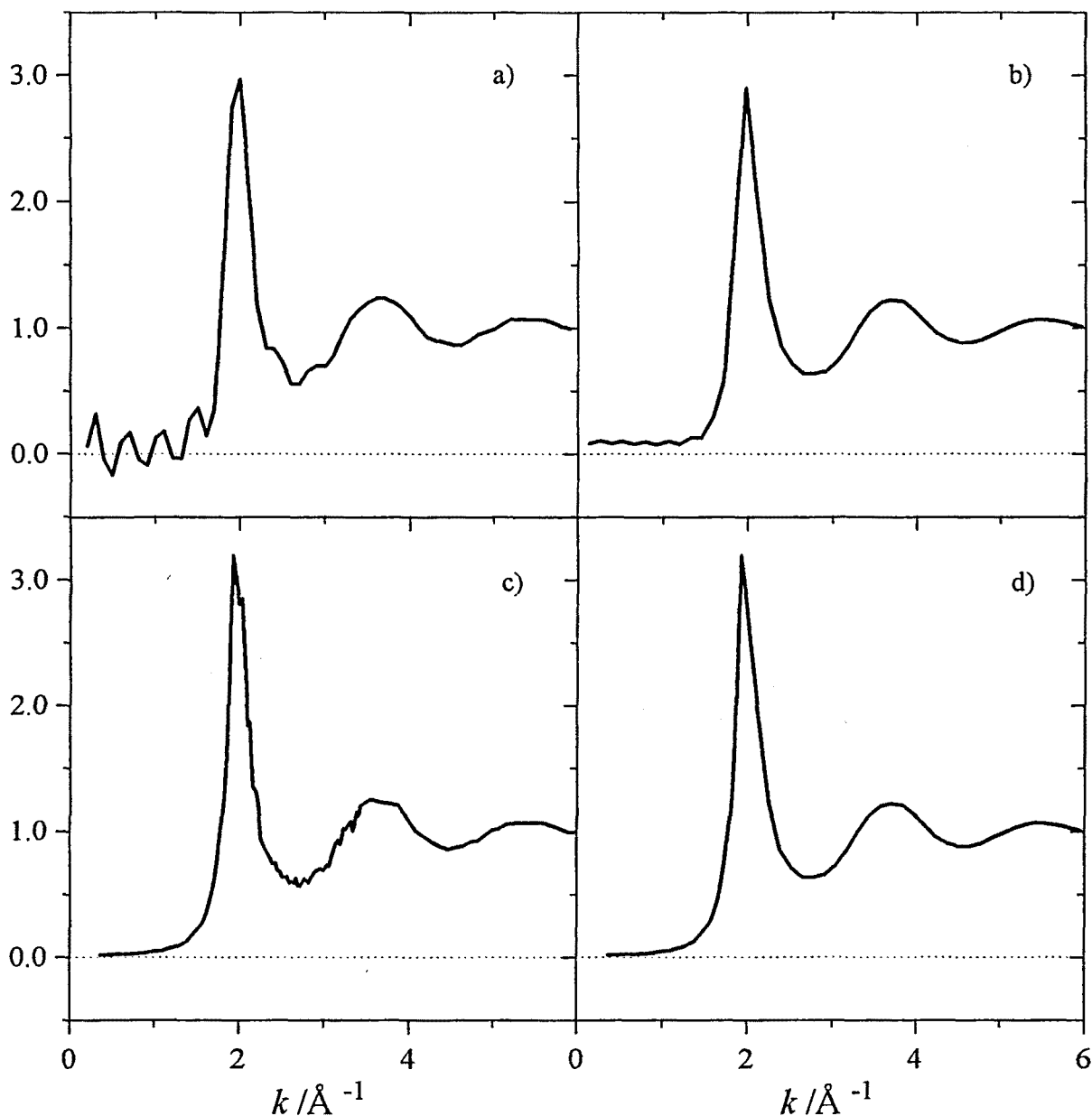


Fig. 2.1: Factor d'estructura $S(k)$ per al CuCl a 773 K. a) Calculat a partir de la $g(r)$ obtinguda amb un sistema de 216 ions. b) Calculat a partir de la $g(r)$ obtinguda amb un sistema de 2744 ions. c) Calculat directament amb un sistema de 216 ions. d) Resultant de combinar les figures b i c: s'ha utilitzat el càlcul directe per a $k < 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ i el de la integral de $g(r)$ per a $k \geq 2.1 \text{ \AA}^{-1}$.

D'ara endavant, en les gràfiques dels factors d'estructura que presentem optarem per aquesta alternativa. La millor solució creiem que és treballar amb un sistema de 512 ions, i per a $k < k_{\text{màx}}$ calcular el factor d'estructura al llarg de la simulació, mentre que per a $k > k_{\text{màx}}$ calcular-lo integrant la funció de distribució radial.

2.2 Factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth i de Bathia-Thornton

Els factors d'estructura estàtics de les sals 1:1 foses presenten algunes característiques comunes que tot seguit comentarem.

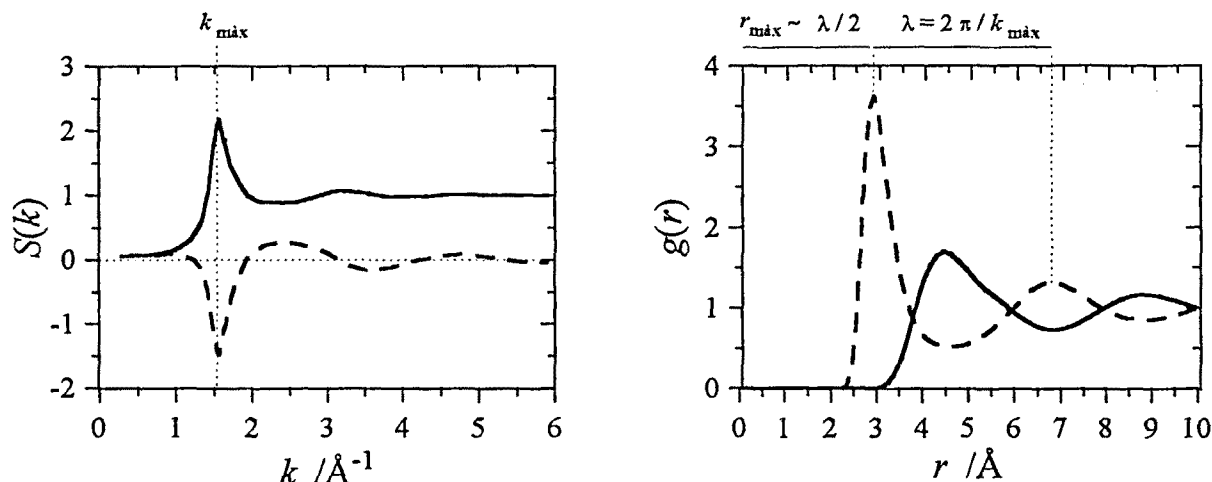


Fig. 2.2: Factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth (esquerra) i funcions de distribució radials (dreta) per al KCl a 1173 K. (++) línia contínua, (+-) línia discontinua.

A la figura 2.2 mostrem els factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth i les corresponents funcions de distribució radial del KCl. Degut a la gran simetria d'aquesta sal, les funcions de correlació espacial entre ions del mateix signe són pràcticament iguals. En la majoria d'halurs alcalins aquestes funcions acostumen a ser bastant semblants. La posició del primer pic dels factors d'estructura entre partícules iguals, $k_{\text{màx}}$, correspon a la principal freqüència espacial d'ordenació entre partícules iguals. Si λ és la distància entre dos màxims consecutius de la corresponent funció de distribució radial, $k_{\text{màx}}$ és aproximadament igual a $2\pi/\lambda$. En totes les sals 1:1 que hem estudiat, $S_{++}(k)$ i $S_{--}(k)$ tenen el primer màxim en la mateixa posició. D'altra banda, $S_{+-}(k)$ presenta a $k_{\text{màx}}$ un mínim. Aquest mínim està directament relacionat amb el fet que el primer màxim de $g_{+-}(r)$ es troba al voltant de $\lambda/2$, i és un signe de l'alternança espacial dels ions de signe diferent. Els màxims i mínims per a valors de k superiors a $k_{\text{màx}}$ són conseqüència del volum exclòs, és a dir, apareixen perquè les funcions de distribució radial s'anul·len a distàncies petites, de manera que com més brusca és la pujada inicial de $g(r)$, més marcada és l'oscil·lació de $S(k)$.

Per posar de relleu aspectes específics de l'ordenació de curt abast en líquids binaris, Bathia i Thornton (1970) van proposar uns factors d'estructura que es poden obtenir com a combinació lineal dels d'Ashcroft-Langreth. Els factors d'estructura de Bathia-Thornton per a sals 1:1, considerant $z = 1$, són

$$S_{NN}(k) = \frac{1}{2} [S_{++}(k) + 2S_{+-}(k) + S_{--}(k)] \quad (2.5)$$

$$S_{ZZ}(k) = \frac{1}{2} [S_{++}(k) - 2S_{+-}(k) + S_{--}(k)] \quad (2.6)$$

$$S_{NZ}(k) = \frac{1}{2} [S_{++}(k) - S_{--}(k)] \quad (2.7)$$

Per ajudar a interpretar la informació dels factors d'estructura de Bathia-Thornton, de la mateixa manera que cada $S_{ab}(k)$ està associada a una $g_{ab}(r)$, es pot associar a aquests factors les següents funcions de distribució radial generalitzades [Tosi *et al.* 1993]:

$$g_{NN}(r) = \frac{1}{4} [g_{++}(r) + 2g_{+-}(r) + g_{--}(r)] \quad (2.8)$$

$$g_{ZZ}(r) = \frac{1}{4} [g_{++}(r) - 2g_{+-}(r) + g_{--}(r)] \quad (2.9)$$

$$g_{NZ}(r) = \frac{1}{4} [g_{++}(r) - g_{--}(r)] \quad (2.10)$$

El factor d'estructura $S_{NN}(k)$, i $g_{NN}(r)$, descriu l'autocorrelació espacial de les fluctuacions locals de la densitat de partícules total, sense distingir les espècies químiques. Per això es diu que posa de manifest l'ordre topològic del líquid. En el límit de longituds d'ona grans, és a dir, per a valors de k tendint a zero, $S_{NN}(k)$ està relacionat amb la compressibilitat isoterma del líquid, K_T [Rovere *et al.* 1986].

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{NN}(k) = \rho k_B T K_T \quad (2.11)$$

El factor $S_{ZZ}(k)$, i $g_{ZZ}(r)$, descriu l'autocorrelació espacial de les fluctuacions locals de la densitat de càrrega, que coincideixen amb fluctuacions en la composició, i dona informació sobre l'ordre químic de les diferents espècies del sistema. En el límit de longituds d'ona grans, $S_{ZZ}(k)$ tendeix a zero. A més, en sistemes de potencials a parelles, $S_{ZZ}(k)$ està relacionat amb la funció dielèctrica estàtica, $\epsilon(k)$, que indica l'apantallament d'un camp elèctric extern degut a la polarització que indueix en el medi [Rovere *et al.* 1986, Tasseven *et al.* 1995].

$$\frac{1}{\epsilon(k)} = 1 - \frac{4\pi\rho e^2}{k_B T} \frac{1}{k^2} S_{ZZ}(k) \quad (2.12)$$

El factor $S_{NZ}(k)$, i $g_{NZ}(r)$, descriu la correlació creuada entre les fluctuacions locals de la densitat de partícules, $\rho_N(\vec{r}) = [\rho_+(\vec{r}) + \rho_-(\vec{r})]/2$, i de càrrega, $\rho_Z(\vec{r}) = [\rho_+(\vec{r}) - \rho_-(\vec{r})]/2$.

A la figura 2.3 mostrem els factors d'estructura de Bathia-Thornton i les corresponents funcions de distribució radial generalitzades per al KCl.

$S_{ZZ}(k)$ té un primer pic molt afilat i prominent a k_{\max} que ens indica l'existència d'una forta ordenació coulombiana d'abast mitjà. Això mateix es pot argumentar atenent al marcat caràcter oscil·latori de $g_{ZZ}(r)$ al voltant de zero, que s'estén més enllà dels 10 Å i que implica que a partir d'un ió hom troba regions que estan alternativament enriquides i empobrides d'ions de l'altra espècie. El període de les oscil·lacions de $g_{ZZ}(r)$ coincideix amb el de les $g_{ab}(r)$ i és un indicador de la distància entre veïns de la mateixa espècie.

En canvi, $S_{NN}(k)$ no presenta gaire estructura. El primer màxim és molt baix i ample, i està localitzat entre els dos primers màxims de $S_{ZZ}(k)$. La funció $g_{NN}(r)$ és gairebé plana més enllà del segon màxim. Per tant, l'ordre topològic és de molt curt abast.

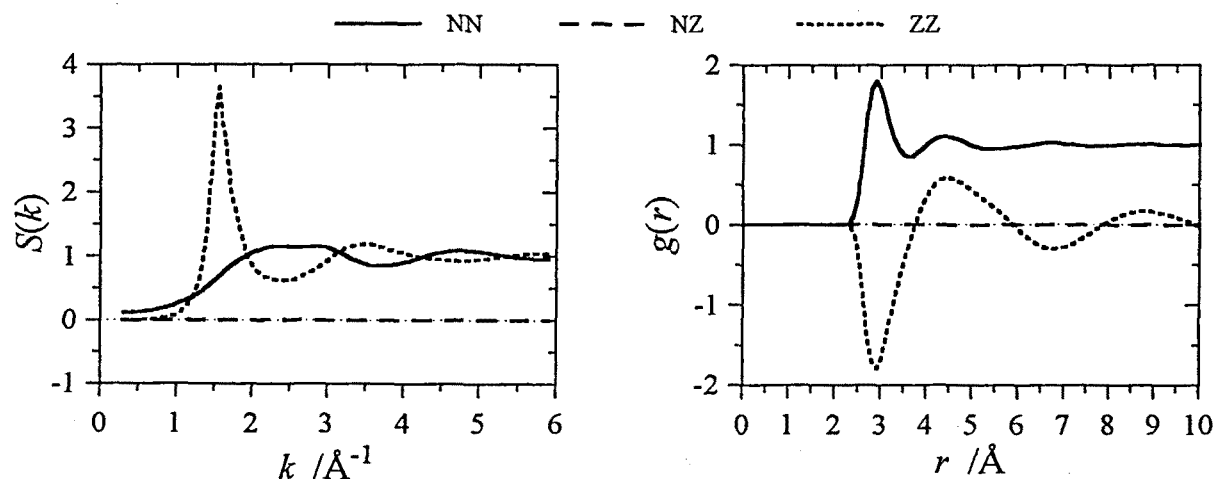


Fig. 2.3: Factors d'estructura de Bathia-Thornton (esquerra) i les corresponents funcions de distribució radial generalitzades (dreta) per al KCl a 1173 K.

El fet que el KCl sigui una sal pràcticament simètrica, amb $g_{++} = g_{--}$ i $S_{++} = S_{--}$, implica que $S_{NZ}(k) = 0$ i $g_{NZ}(r) = 0$, la qual cosa indica que les fluctuacions locals de la densitat de partícules i de càrrega estan completament descorrelacionades.

Pel que fa als factors d'estructura estàtics dels halurs de coure i el AgI, que mostrem a la figura

2.4, reflecteixen a l'espai recíproc algunes de les característiques estructurals d'aquestes sals que ja hem descrit al capítol 1.

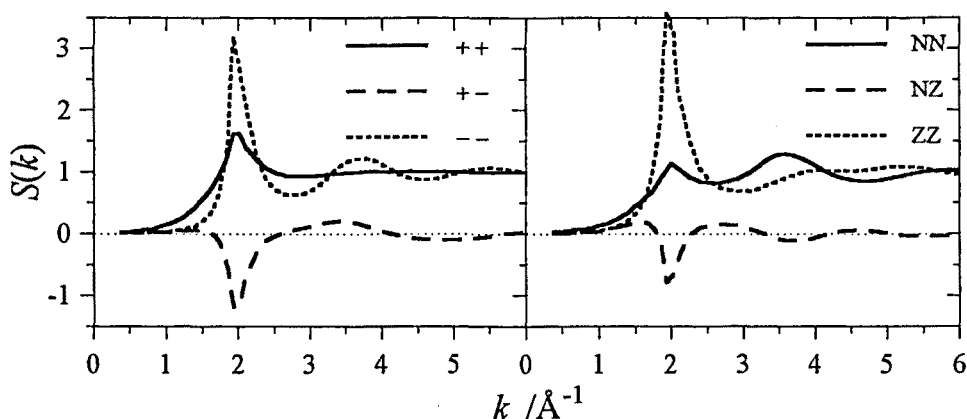


Fig. 2.4: Factors d'estructura parcials d'Ashcroft-Langreth (esquerra) i de Bathia-Thornton (dreta) per al CuCl a 773 K.

En aquests sistemes la diferència entre $S_{++}(k)$ i $S_{--}(k)$ és important. $S_{++}(k)$ presenta poca estructura, amb un màxim ample i poc pronunciat, i una oscil·lació fortament amortida que reflecteix l'existència d'una forta penetració de càrrega. Per altra banda, el pic de $S_{--}(k)$ i el seu marcat comportament oscil·latori són un indicador de l'ordenació aniònica. La importància del pic de $S_{ZZ}(k)$ reflecteix que en aquestes sals també predomina l'ordenació de càrrega. L'estructura de $S_{NN}(k)$ és més marcada que en els halurs alcalins, i presenta un primer pic en el mateix nombre d'ona en que es produeix el màxim principal de S_{ZZ} . El segon pic de $S_{NN}(k)$ es produeix entre els dos primers màxims de S_{ZZ} . La poca simetria dels halurs de coure i el AgI implica que la càrrega de cada espècie de partícules també estigui lligada a la seva mida; en conseqüència ens trobem que la correlació entre les fluctuacions en nombre i en càrrega, $S_{NZ}(k)$, és considerable.

2.3 Factors d'estructura experimentals

En els experiments de difracció elàstica de neutrons s'obtenen els factors d'estructura estàtics coherents, $S_{\text{coh}}(k)$, que també s'anomenen factors d'estructura estàtics totals, $S_T(k)$, en els que hi ha superposades les components provinents de la interferència entre ones difractades pels tres tipus de parells iònics, segons l'expressió:

$$S_T(k) \equiv S_{\text{coh}}(k) = \frac{1}{(\bar{b}_+)^2 + (\bar{b}_-)^2} \left[(\bar{b}_+)^2 S_{++}(k) + 2\bar{b}_+ \bar{b}_- S_{+-}(k) + (\bar{b}_-)^2 S_{--}(k) \right] \quad (2.13)$$

on \bar{b}_a és la longitud de *scattering* coherent dels nuclis de l'espècie a .

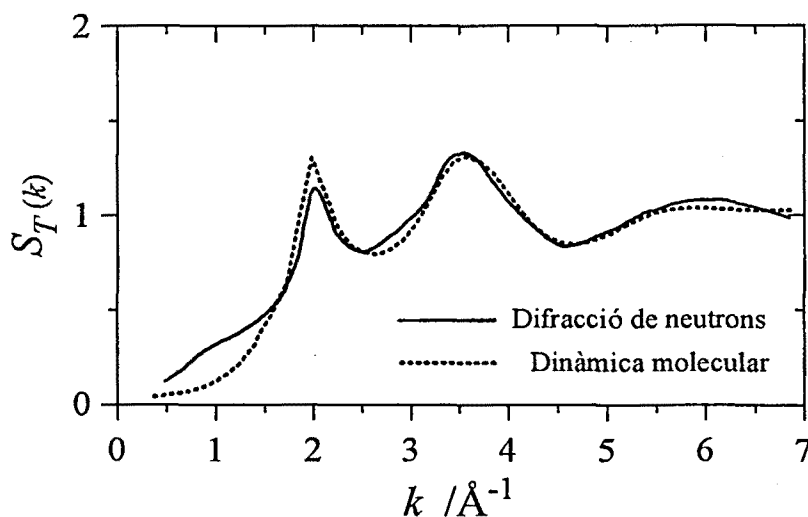


Fig. 2.5: Factor d'estructura total del CuCl a 773 K. En línia contínua resultat experimental [Shirakawa, 1991] i en línia de punts resultat de la dinàmica molecular.

A la figura 2.5 comparem el factor d'estructura total del CuCl obtingut amb simulació amb l'experimental de Shirakawa *et al.* (1991), i constatem que el potencial utilitzat reproduïx força bé el perfil de $S_T(k)$ experimental. Els valors de les longituds de *scattering* coherents emprats, en fm (10^{-15} m) són $b_{\text{Cu}}^{\text{nat}} = 7.718$ i $b_{\text{Cl}}^{\text{nat}} = 9.577$ [Lovesey, 1984].

Els patrons de difracció totals depenen en gran mesura dels valors de les longituds de *scattering* dels nuclis. Malgrat aquest fet, és bastant general la presència d'un primer pic a la mateixa k que el pic principal de $S_{zz}(k)$. Aquest pic es coneix com a pic de Coulomb i és indicatiu de l'ordenació química.

L'obtenció dels factors d'estructura parcials a partir del total és possible utilitzant la tècnica de la substitució isotòpica desenvolupada per Enderby *et al.* (1966) per a l'estudi de barreges líquides. La tècnica consisteix en mesurar tres patrons de difracció independents, que s'aconsegueixen alterant la composició isotòpica de la mostra, ja que aleshores canvien les longituds de *scattering* coherents sense variar els factors d'estructura. A partir dels resultats obtinguts amb els tres patrons es plantegen tres equacions com la 2.13, a partir de les quals es poden calcular els tres

factores d'estructura parcials.

En l'estudi de les sals foses l'ús dels isòtops ^{35}Cl i ^{37}Cl , amb amplituds de *scattering* que difereixen en un factor 4, ha proporcionat informació estructural detallada de molts clorurs foses. L'any 1971, Page i Mika van aconseguir per al CuCl la primera determinació experimental dels factors d'estructura parcials utilitzant la tècnica de la substitució isotòpica, i el 1975 Edwards *et al.* van obtenir-los per a un halur alcalí com és el NaCl . A partir d'aleshores la tècnica de la difracció de neutrons amb substitució isotòpica ha estat una de les més utilitzades en l'estudi estructural de les sals foses.

Capítol 3

Dinàmica molecular del AgCl i el AgBr fosos

En aquest capítol presentem els resultats de les simulacions de dinàmica molecular del AgCl i el AgBr fosos. Aquesta ha estat la nostra contribució a un treball més ampli realitzat en col·laboració amb Moisés Silbert i Çetin Tasseven, de la Universitat de East Anglia, que va ser publicat amb el títol *Static structure and ionic transport in molten AgBr and AgCl* [Ç. Tasseven, J. Trullàs, O. Alcaraz, M. Silbert, A. Giró 1997 *J. Chem. Phys.* **106**, 7286]. A diferència de l'article, en què s'havien fet les simulacions amb un sistema de 216 ions, ara mostrem els resultats obtinguts amb un sistema de 512 ions, la qual cosa ens ha permès obtenir uns factors d'estructura més acurats.

Els potencials utilitzats en aquest treball són del tipus VR, amb els paràmetres proposats per Tasseven i Silbert. Com es veurà a continuació, aquests potencials reproduïxen força bé les principals característiques dels factors d'estructura obtinguts per difracció de neutrons [Inui *et al.* 1991] i de les conductivitats iòniques experimentals [Janz *et al.* 1968].

Per tal de tenir una visió més completa del comportament microscòpic d'aquestes sals, hem determinat al llarg de les simulacions altres propietats estructurals i dinàmiques que comentarem al llarg del capítol.

L'estructura del capítol és la següent. Primer fem una breu introducció en la que es revisen les propietats del AgCl i AgBr que ja eren conegudes anteriorment. En el segon apartat expliquem quin és el potencial que hem utilitzat per modelar aquestes sals, com hem aconseguit parametritzar-lo i comparem els factors d'estructura obtinguts a la dinàmica molecular (MD) amb els d'experiments de difracció de neutrons. Tot seguit, en el tercer apartat comentem algunes de les propietats estructurals que s'han calculat en la MD (nombres de coordinació, funcions de distribució radial i factors d'estructura estàtics). En l'apartat quatre estudiem la dinàmica d'aquests sistemes, començant amb propietats macroscòpiques, coeficients de difusió i conductivitats iòniques, i seguint amb les microscòpiques, funcions de correlació de velocitats (facv) i desplaçaments quadràtics mitjans (dqm). Les facv i els dqm suggereixen un complex mecanisme de difusió en què els efectes de massa i mida dels ions entren en competència. A l'últim apartat fem un estudi per dilucidar quin és el paper que juguen la massa i la mida en la dinàmica individual dels ions en els halurs 1:1. Un estudi més aprofundit d'aquesta qüestió es publicarà d'aquí a poc amb el títol *Mass and size dependence of single ion dynamics in molten monohalides* [O. Alcaraz i J. Trullàs, pendent de publicació a *J. Chem. Phys.*].

3.1 Introducció

El AgCl i el AgBr (que a partir d'ara anomenarem els AgX, amb $X = \text{Cl}$ o Br) presenten una estructura cristal·lina del tipus NaCl que es manté estable fins assolir la temperatura de fusió (701 K per al AgBr i 728 K per al AgCl). Malgrat aquest fet, entre 100 K i 150 K per sota del punt de fusió aquestes sals experimenten un increment ràpid de la conductivitat iònica fins arribar a valors de l'ordre de $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ per al AgBr i de $0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ per al AgCl [Aboagye *et al*, 1975]. Aquests valors són comparables amb els de la conductivitat de sals en fase superiònica com el AgI.

Els mecanismes que habitualment es proposen per tal d'intentar explicar aquest increment de la conductivitat es basen en la proliferació de defectes de xarxa. Mentre que en els halurs alcalins a mesura que ens apropem al punt de fusió hi ha un augment de defectes de Schottky i en els halurs de coure i el AgI un augment de defectes de Frenkel a la subxarxa de cations, en el AgCl i el AgBr s'observa una elevada concentració de defectes de Frenkel a la subxarxa catiònica [Hamilton, 1988] i també de defectes de Schottky que provoca un desordre a la subxarxa aniònica

[Batra *et al.*, 1976]. Andreoni i Tosi (1983) suggereixen que la possible transició d'aquestes sals cap a una fase superiònica induïda per defectes de Frenkel es veu frustrada pel desordre que simultàniament es produeix a la subxarxa aniònica degut a defectes de Schottky i que provoca la fosa d'aquestes sals abans que la transició es completi.

D'altra banda, l'espectre de Rahman dels AgX, tant en el sòlid d'alta temperatura com en la sal fosa, s'assembla a l'espectre del α -AgI [Delaney, 1977]. A més a més, a partir d'experiments de *scattering* de neutrons del AgCl fos, Derrien i Dupuy (1976) estimen que el número de coordinació entre espècies diferents és de l'ordre de 4. Aquest valor és similar al que presenta el α -AgI i contrasta amb el valor de 6 que s'hauria d'esperar si es mantingués l'estructura cristal·lina de sal gemma.

3.2 Potencials efectius per al AgCl i el AgBr fosos

Els primers potencials que Çetin Tasseven i Moisés Silbert van assajar per estudiar l'estat líquid dels AgX van ser els potencials BMH proposats per Mayer (1933 b) i Catlow (1979) per a aquests sistemes a l'estat sòlid. D'entrada semblava que aquests potencials haurien de funcionar bé per descriure els AgX fosos, perquè ja havien donat bons resultats en l'estudi dels halurs alcalins fosos, i els AgX presenten a la fase sòlida una estructura cristal·lina igual a la de la majoria d'halurs alcalins (del tipus NaCl). Malgrat això, van constatar que els càlculs realitzats amb la teoria HNC no convergien. Paral·lelament les simulacions MD realitzades per Wilson *et al.* (1996) van mostrar que, utilitzant potencials d'ió rígid, els AgX no fonen prop de la temperatura de fusió experimental.

Després d'aquest intent, i tenint en compte les consideracions fetes per Andreoni i Tosi (1983), Derrien i Dupuy (1976) i Delaney (1977) que apuntaven en la direcció que els AgX tenen prop del punt de fusió algunes característiques comunes a les sals superiòniques, Tasseven i Silbert van provar potencials del tipus VR, que ja havien donat bons resultats a l'hora de modelar els halurs de coure i el AgI fosos (veure el capítol 1).

Seguidament, a l'apartat 3.2.1 presentem la parametrització dels potencials VR que hem utilitzat

a les simulacions. Després, en el 3.2.2 expliquem el paper que han tingut les simulacions a l'hora d'escollir aquest conjunt de paràmetres i, finalment, al 3.2.3 comparem els factors d'estructura totals amb els obtinguts en els experiments de *scattering*.

3.2.1 Parametrització dels potencials efectius

Seguidament donem una pinzellada de les consideracions fetes per Tasseven i Silbert per establir una parametrització adequada dels potencials efectius VR per als AgX [Tasseven, 1996].

Les càrregues efectives z_a considerades són les obtingudes per Bucher (1984) a partir de dades dielèctriques utilitzant la relació de Szigeti ($z = 0.66$ per al AgBr i $z = 0.68$ per al AgCl).

Els radis dels anions, σ_- , han estat obtinguts tenint en compte que la subxarxa aniònica és una fcc, i utilitzant dades de la constant de xarxa, ($a_0 = 5.7745 \text{ \AA}$ per al AgBr i $a_0 = 5.547 \text{ \AA}$ per al AgCl [Wyckoff, 1965]), $\sigma_- = \frac{1}{2} \sqrt{(a_0/2)^2 + (a_0/2)^2}$. Els radis catiónics s'han calculat a partir dels aniònics, considerant les distàncies entre veïns propers ($d_{+-} = 2.89 \text{ \AA}$ per al AgBr i $d_{+-} = 2.77 \text{ \AA}$ per al AgCl [Bucher, 1983]), $\sigma_+ = d_{+-} - \sigma_-$. Els valors obtinguts per al AgBr són $\sigma_{Ag} = 0.85 \text{ \AA}$ i $\sigma_{Br} = 2.04 \text{ \AA}$, i per al AgCl, $\sigma_{Ag} = 0.81 \text{ \AA}$ i $\sigma_{Cl} = 1.96 \text{ \AA}$. És bo subratllar que en ambdues sals el quocient entre el radi dels cations i dels anions és de l'ordre de 0.4. Aquest és un valor intermedi entre el dels halurs de coure i el AgI ($\sigma_+/\sigma_- \approx 0.25$) i el de la majoria d'halurs alcalins ($\sigma_+/\sigma_- > 0.6$).

Per determinar els paràmetres empírics de la interacció repulsiva, A_{ab} i η_{ab} , s'ha assumit que $A_{++} = A_{--} = A_{+-} = A$ i també $\eta_{++} = \eta_{--} = \eta_{+-} = \eta$. Tenint en compte que les compressibilitats isoterms a l'estat sòlid són iguals a $2.75 \times 10^{11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ per al AgBr [Bottger, 1967] i a $2.4 \times 10^{11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ per al AgCl [Mayer, 1933]) s'han considerat valors de η més baixos que en els CuX i AgI (entre 6 i 7). El paràmetre A s'ha determinat a partir de l'expressió de l'energia de cohesió del cristall a baixes temperatures.

Com que les polaritzabilitats electròniques dels anions, $\alpha_{Br} = 4.16 \text{ \AA}^3$ i $\alpha_{Cl} = 3.45 \text{ \AA}^3$ [Mayer, 1933b], són més grans que les dels cations, s'ha negligit α_{Ag} . Les energies característiques dels ions estan relacionades amb l'afinitat electrònica dels anions multiplicades per un factor 2.6 i 2.7 respectivament [Ladd, 1974].

$$E_{\text{Br}} = 2.6 \cdot 3.32 \text{ eV} = 8.637 \text{ eV}$$
$$E_{\text{Cl}} = 2.7 \cdot 3.61 \text{ eV} = 9.747 \text{ eV}$$

A la taula 3.1 recollim les dades que acabem de presentar.

	$ z $	σ_+ (Å)	σ_- (Å)	E_- (ev)	α_+ (Å ³)	α_- (Å ³)	$K_T \cdot 10^{11}$ (m ² / N)
AgBr	0.66	0.85	2.04	8.637	0	4.16	2.75
AgCl	0.68	0.81	1.96	9.747	0	3.45	2.4

Taula 3.1: Càrregues efectives $|z|$, radis iònics σ , energia característica dels ions en el cristall E , polaritzabilitat electrònica α i compressibilitat isoterma K_T per als AgX.

Tasseven i Silbert van calcular l'estructura dels AgX amb l'aproximació HNC considerant diferents valors possibles de η i A i, després de comparar els factors d'estructura total que obtenien amb els resultats experimentals d'Inui *et al* (1991), van seleccionar els valors que funcionaven millor. Malgrat tot, un cop enllestit aquest procés es disposava de més d'un conjunt de paràmetres que satisfia les condicions esmentades. Aleshores vam començar a fer simulacions per veure fins a quin punt eren bons els resultats de la HNC, i ens vam adonar que amb alguna d'aquestes parametritzacions el sistema no fonia. Els paràmetres que finalment vam considerar més adequats els mostrem a la taula 3.2 i la forma dels potencials corresponents està representada a la figura 3.1

$\phi_{ij}(r)$	η_{ij}	H_{ij}	P_{ij}	C_{ij}
AgBr ($z = 0.66$)				
Ag-Ag	6	0.300	0.0	0.0
Br-Br	6	59.456	1.812	7.785
Ag-Br	6	7.432	0.9060	0.0
AgCl ($z = 0.68$)				
Ag-Ag	6	0.247	0.0	0.0
Cl-Cl	6	48.943	1.595	6.043
Ag-Cl	6	6.118	0.798	0.0

Taula 3.2: Paràmetres del potencial efectiu a parelles per al AgBr i el AgCl. Les unitats de longitud estan donades en Å, i les d'energia en $e^2(4\pi\epsilon_0)^{-1}\text{Å}^{-1} = 14.399\text{eV}$.

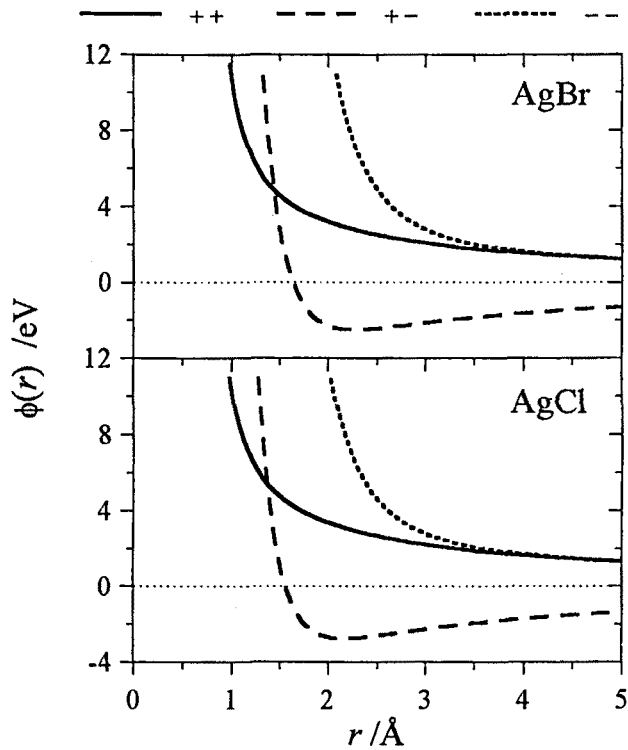


Fig. 3.1: Potencials interiònics per al AgCl i el AgBr

3.2.2 Simulació MD dels AgX

Tal i com acabem de dir, les simulacions MD van permetre decidir de tots els conjunts de paràmetres proposats, amb quin d’ells el sistema es mantenia fos a la temperatura i densitat experimental.

Les simulacions es van realitzar amb 512 ions a les mateixes temperatures que les dels resultats experimentals de *scattering* de neutrons d’Inui *et al.* (1991). Les densitats iòniques a aquestes temperatures són les que recollim a la següent taula [Janz *et al.*, 1968].

	AgBr		AgCl	
T / K	753	883	773	1073
$\rho / \text{\AA}^{-3}$	0.0354	0.0346	0.0406	0.0384

Taula 3.3: Temperatures i densitats a les quals s’han estudiat el AgCl i el AgBr fosos

Les posicions i les velocitats dels ions van ser calculades amb l’algorisme d’integració de Beeman, amb un pas de temps de $\Delta t = 5 \cdot 10^{-15}$ s. Per tal de contabilitzar les interaccions coulombianes de llarg abast vam utilitzar el mètode d’Ewald.

La primera dificultat amb què vam topar va ser veure que si partíem d'una estructura cristal·lina, a la temperatura i densitat d'interès, el sistema no fonia. Per aquest motiu vam començar dilatant i escalfant el sistema fins aconseguir-ne la fosa. Seguidament, un cop estava fos i equilibrat el vam comprimir en diverses etapes fins arribar a la densitat i temperatures experimentals. El procés d'equilibri en cada una d'aquestes etapes pot arribar a ser molt llarg, ja que en alguns casos el sistema, mica en mica, tendeix a solidificar-se. Un bon indicador per saber si s'ha assolit l'equilibri o no, és l'evolució del coeficient d'autodifusió. Si en varies simulacions s'observa que el valor de D_a^s es manté (o fluctua al voltant d'un valor mitjà), és senyal que el sistema està equilibrat; en canvi, quan el sistema tendeix a solidificar-se s'observa que D_a^s va baixant progressivament fins a fer-se zero.

Els paràmetres finalment seleccionats (taula 3.2) són aquells en què el sistema es manté fos a la densitat i temperatura experimentals. Un cop assolit l'equilibri hem calculat diferents propietats promitjant sobre els següents 300000 passos de temps.

3.2.3 Factors d'estructura totals

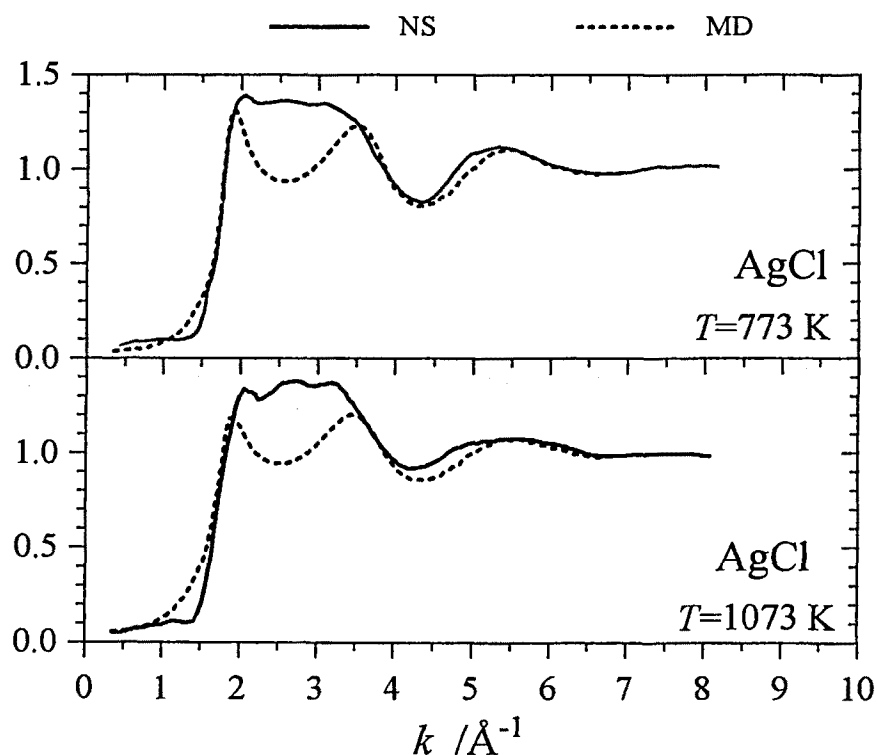


Fig. 3.2: Factors d'estructura totals del AgCl líquid.

A les figures 3.2 i 3.3 comparem els factors d'estructura totals obtinguts experimentalment per Inui *et al.* (1991) mitjançant *scattering* coherent de neutrons amb els resultats de les simulacions dels models proposats. Aquests factors d'estructura els hem calculats a partir dels factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth (veure l'apartat 2.3), considerant els següents valors de la longitud de *scattering* de neutrons: $b_{\text{Ag}}^{\text{nat}} = 5.922 \text{ fm}$, $b_{\text{Br}}^{\text{nat}} = 6.795 \text{ fm}$ i $b_{\text{Cl}}^{\text{nat}} = 9.577 \text{ fm}$ ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$) [Sears, 1992].

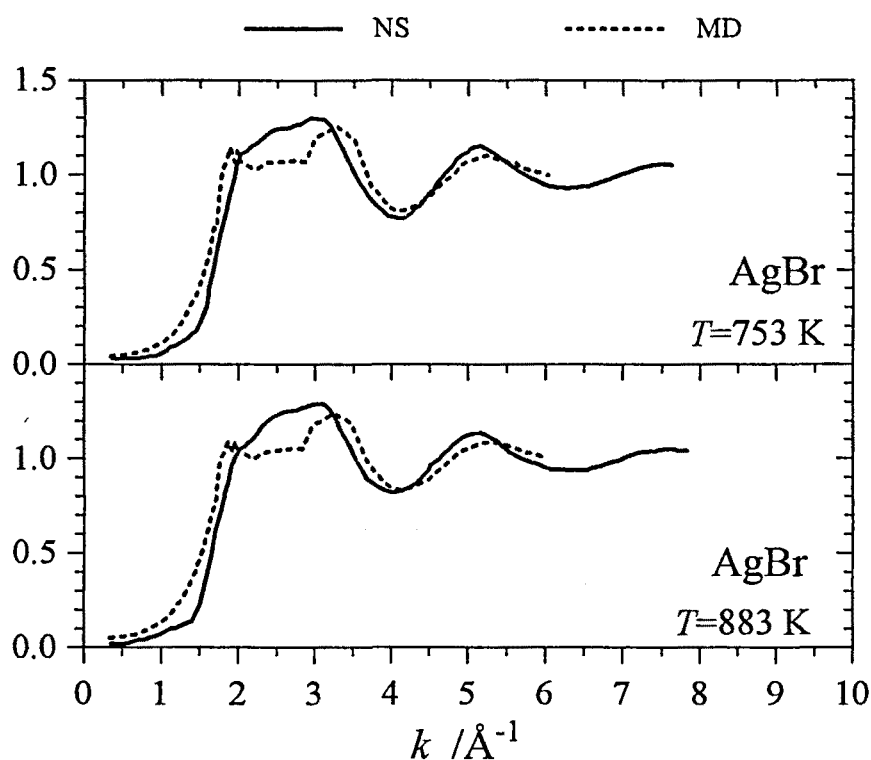


Fig. 3.3: Factors d'estructura totals del AgBr líquid.

Com es pot veure, els potencials proposats reproduïen raonablement bé les característiques principals dels factors d'estructura total del AgCl i el AgBr. Un creixement molt pronunciat entre 1.5 Å^{-1} i 2 Å^{-1} , una zona màxima superior a 1 entre 2 Å^{-1} i 3.5 Å^{-1} o 3 Å^{-1} aproximadament, un mínim al voltant de 4.5 Å^{-1} o 4 Å^{-1} i un màxim al voltant de 6 Å^{-1} o 5 Å^{-1} . De fet sembla que la zona màxima inicial sigui la superposició de tres pics, un a 2 Å^{-1} , un pic central al voltant de 2.5 Å^{-1} , i un tercer a 3.5 Å^{-1} o 3 Å^{-1} . La discrepància més important és que els models simulats no reflecteixen la tendència a l'aparició del pic central. Aquest pic només s'intueix en els resultats de les simulacions del AgBr.

En altres experiments de *scattering* de neutrons, com els de Derrien i Dupuy (1976) per al AgCl, també s'entreveu una estructura de tres pics dins del pic principal. Aquesta estructura ha estat

reproduïda, fins i tot de forma una mica exagerada, en les simulacions que Wilson *et al.* (1996) han realitzat utilitzant un potencial del tipus BMH on han incorporat els efectes de la polarització dipolar i quadrupolar. El seu model, però, sembla infravalorar la mobilitat dels ions perquè obtenen conductivitats molt inferiors a les experimentals.

3.3 Estructura del AgCl i el AgBr fosos

A la figura 3.4 presentem les funcions de distribució radial del AgCl i del AgBr que hem obtingut mitjançant la MD.

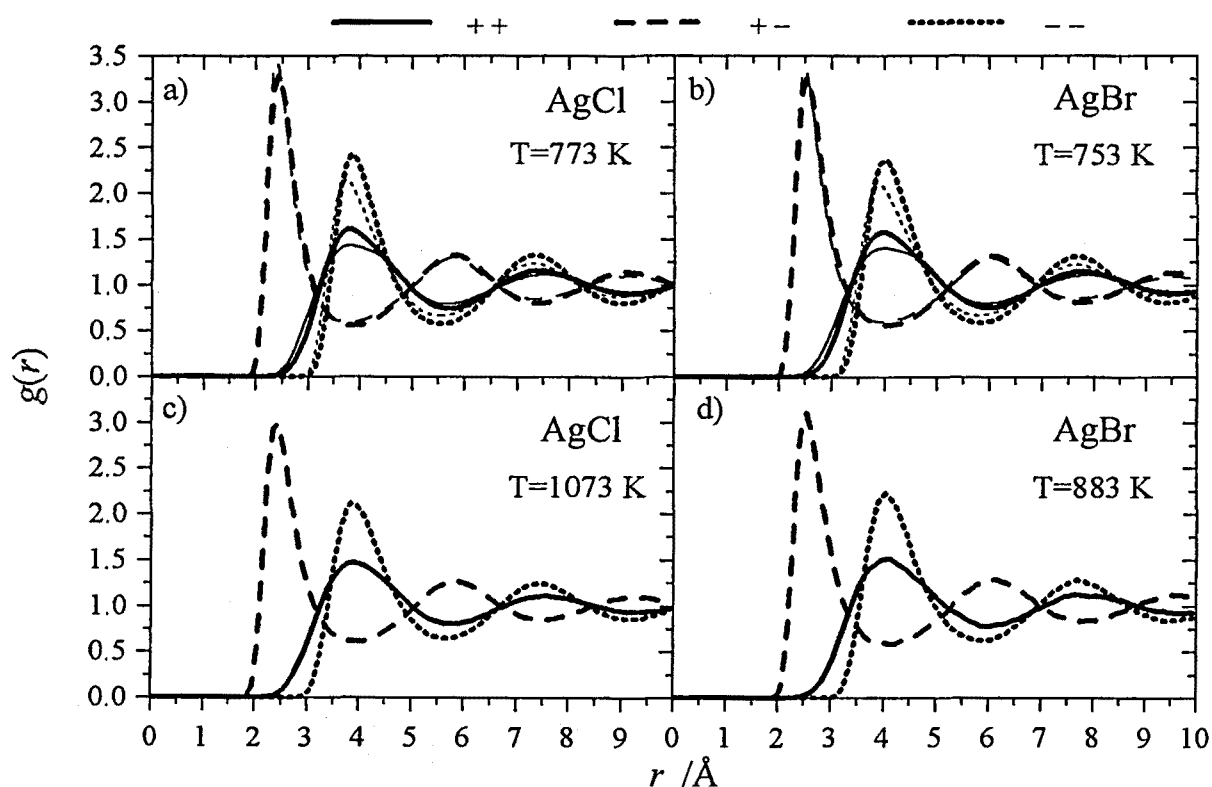


Fig. 3.4: Funcions de distribució radials $g_{ab}(r)$ del AgCl i AgBr fosos calculades en les simulacions de dinàmica molecular. En les figures a) i b) s'inclouen amb línia fina els resultats dels càlculs HNC.

En les gràfiques 3.4.a i 3.4.b comparem els resultats de MD amb els de l'aproximació HNC [Tasseven *et al.* 1997a]. L'acord entre els resultats dels dos mètodes és força bo malgrat que hi ha petites diferències en els detalls. Els dos mètodes donen la mateixa posició dels pics excepte per a $g_{--}(r)$ en què els resultats de HNC estan posicionats en valors de r més petits. En tots els casos els pics principals de $g_{++}(r)$ i $g_{--}(r)$ calculats amb HNC són una mica més baixos que els

de MD, mentre que el de $g_{++}(r)$ és lleugerament més alt. Aquestes diferències comporten que, com es pot comprovar a la taula 3.4, els nombres de coordinació entre ions iguals calculats amb HNC siguin lleugerament més petits que els de la MD, i que els de ions diferents siguin lleugerament més grans.

T / K $\rho / \text{\AA}^{-3}$	AgBr		AgCl	
	753	883	773	1073
	0.0354	0.0346	0.0406	0.0384
N_{++} (DM)	13.0	12.5	12.8	11.6
N_{++} (HNC)	12.1	11.4	12.3	10.8
N_{+-} (DM)	4.6	4.5	4.6	4.4
N_{+-} (HNC)	4.3	4.2	4.4	4.0
N_{+-} (Exp)	3.9	3.7	3.7	3.0
N_{--} (DM)	13.0	12.7	13.0	12.6
N_{--} (HNC)	12.3	12.0	12.5	11.7

Taula 3.4 Nombres de coordinació del AgBr i el AgCl calculats a partir de la DM i l’aproximació HNC, integrant fins a la posició del mínim de la funció $4\pi^2 g_{ab}(r)$. El nombre de veïns més propers es compara amb els valors estimats experimentalment per Inui *et al.* (1991).

Els valors de N_{++} i N_{--} estan compresos entre 12 i 13, mentre que els de N_{+-} es troben entre 4 i 4.6. Aquests valors recorden els d’una estructura del tipus blenda de zinc (amb $N_{++}=N_{--}=12$ i $N_{+-}=4$), la qual cosa explicaria que l’espectre de Rahman del AgCl i el AgBr s’assembli bastant al del α -AgI. A més a més, els valors de N_{+-} concorden amb les estimacions de Derrien i Dupuy (1976), Inui *et al.* (1991) i Keen *et al.* (1990) i apunten en la direcció que abans de fondre es pugui haver començat a realitzar una transició de l’estructura de sal gemma cap a la de blenda de zinc, que no s’arriba a completar del tot perquè es produeix la fosa del material.

Quan s’analitzen les funcions de distribució radial es veu que $g_{++}(r)$ presenta un comportament oscil·latori menys marcat que $g_{--}(r)$. El primer màxim de $g_{++}(r)$ és bastant més ample i baix que el de $g_{--}(r)$ i presenta un alt grau de penetració de càrrega dins de la primera capa de coordinació d’ions de signe contrari. És a dir, els ions petits (cations) tenen una estructura menys marcada que els grans (anions). Aquestes característiques queden reflectides a l’espai recíproc amb els factors d’estructura d’Ashcroft-Langreth representats a la figura 3.5.

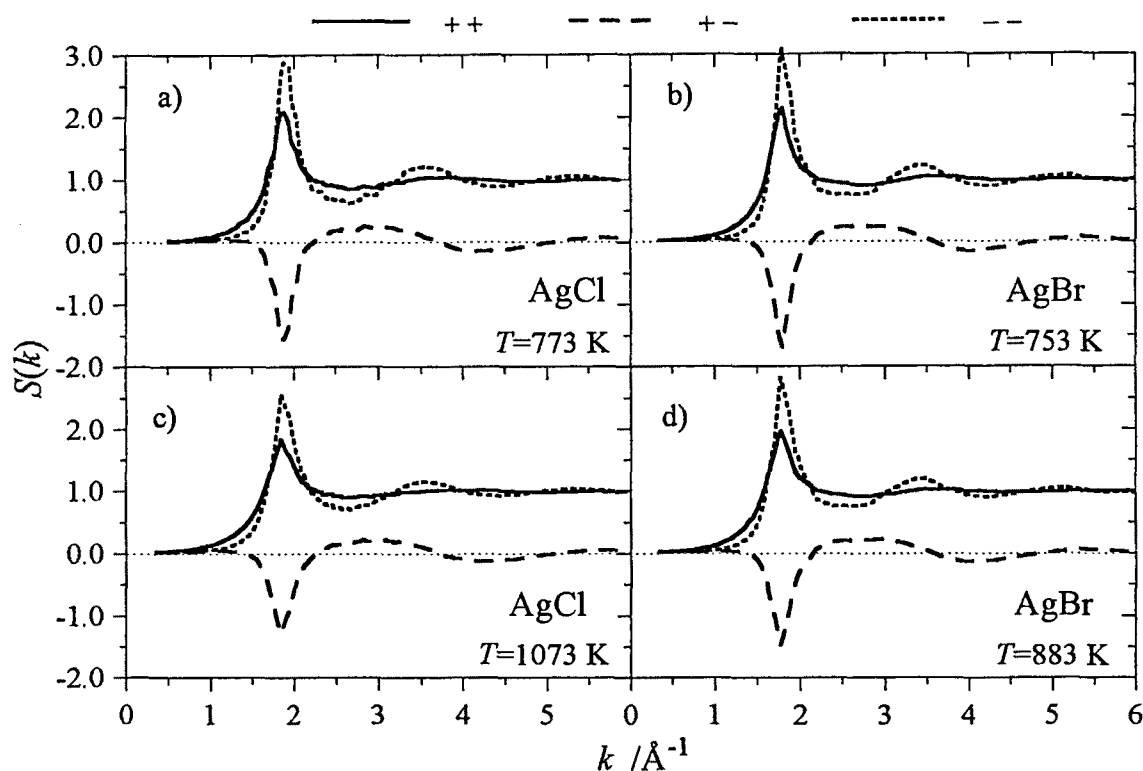


Fig. 3.5: Factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth del AgCl i el AgBr fosos calculats en les simulacions de dinàmica molecular.

A la figura 3.5 es veu que $S_{++}(k)$ té el primer pic més baix i les oscil·lacions menys marcades que $S_{--}(k)$. Aquestes gràfiques també mostren que a densitats més altes i temperatures més baixes l'alçada del primer pic és més alta, i el primer mínim de $S_{+-}(k)$ és més profund. Aquest resultat reflecteix que, com més gran és la fracció d'empaquetament (espai que ocupen les partícules respecte al volum disponible) i menor és l'energia cinètica de les partícules, l'ordenació local és en conjunt més marcada.

Com hem vist en els capítols 1 i 2, en els halurs de coure i el AgI fosos l'estructura aniònica (dels ions més grans) també és més marcada que la catiònica. En els AgX, però, aquesta diferència no és tan important. Les diferències entre $S_{++}(k)$ i $S_{--}(k)$ impliquen que l'acoblament entre les fluctuacions de densitat de càrregues i de partícules, reflectit $S_{NZ}(k)$, no és negligible. El primer mínim de $S_{NZ}(k)$, però, no és tant profund com en els halurs de coure i el AgI. Veiem doncs que la fondària d'aquest mínim és un bon indicador de la diferència entre l'estructura menys marcada dels cations i la més ordenada dels anions.

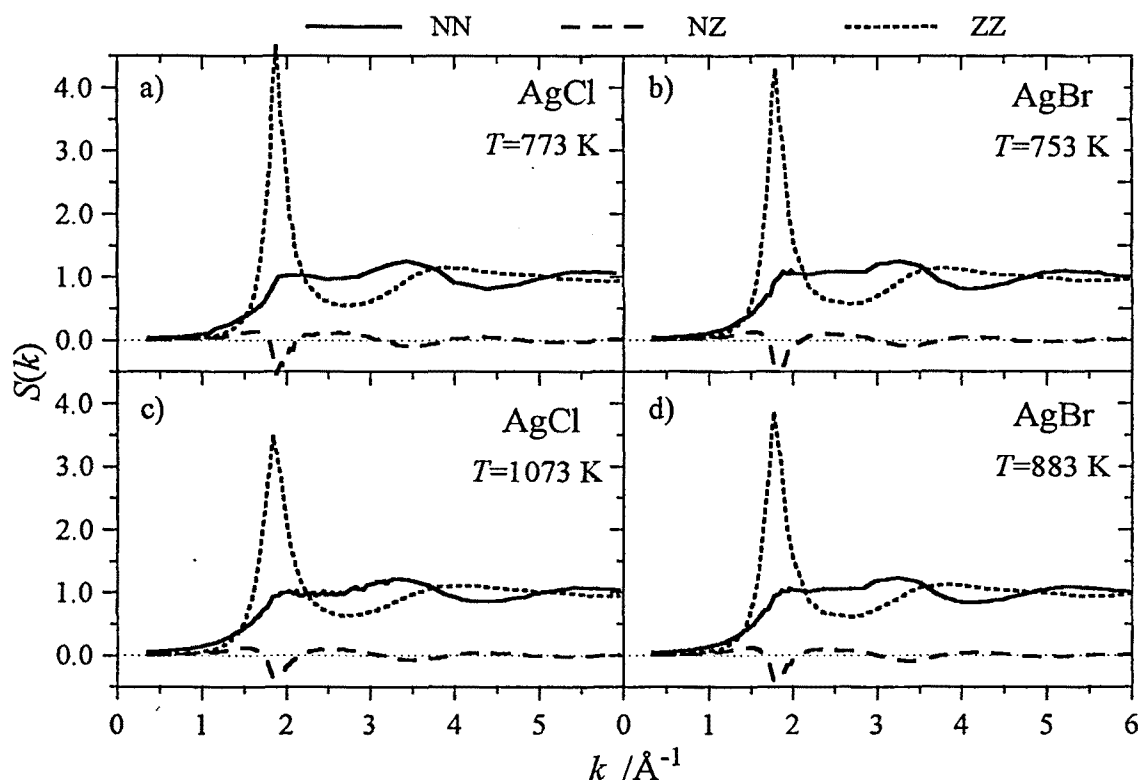


Fig. 3.6: Factors d'estructura de Bathia-Thornton del AgCl i el AgBr fosos calculats en les simulacions de dinàmica molecular.

A la figura 3.6 mostrem els factors d'estructura de Bathia-Thornton. De nou s'observa que l'ordenació que predomina en els sistemes iònics i que minimitza l'energia del sistema és la de les càrregues, per damunt de qualsevol altra. $S_{NN}(k)$ no té una estructura tant marcada com en els halurs de coure, tot i que també presenta un petit màxim en el mateix nombre d'ona en que es produeix el pic principal de $S_{ZZ}(k)$.

Quan es compara $S_T(k)$ amb $S_{NN}(k)$ veiem que aquesta última presenta una estructura similar de dos pics. Això confirma, sota el nostre punt de vista, que l'estructura de tres pics centrals que s'endevina a la $S_T(k)$ experimental és un resultat d'empaquetament que reflecteix un ordre topològic de curt abast.

3.4 Dinàmica del AgCl i el AgBr fosos

3.4.1 Autodifusió i conductivitat iònica

A la taula 3.5 presentem els coeficients de transport calculats a partir de la MD.

	AgBr		AgCl	
<i>T</i> /K	753	883	773	1073
<i>D</i> ₊ /10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹	4.1	5.5	4.0	8.1
<i>D</i> ₋ /10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹	1.8	2.8	2.0	5.1
<i>σ</i> /Ω ⁻¹ cm ⁻¹	3.7	4.2	4.4	5.9
	(3.0)	(3.2)	(4.0)	(4.7)
<i>Δ</i>	-0.42	-0.37	-0.50	-0.36

Taula 3.5 Coeficients d'autodifusió (en 10⁻⁵ cm² s⁻¹) i conductivitat iònica (en Ω⁻¹ cm⁻¹) calculats a partir de la DM. Entre parèntesis dades experimentals de Janz, 1968.

Com es pot comprovar, la difusivitat dels cations (els ions petits) és aproximadament el doble que la dels anions. Com ja s’havia observat en els halurs de coure i el AgI, els ions petits es difonen més que els grans. En els halurs de coure i el AgI, però, aquesta diferència de mobilitat és més gran, la qual cosa és consistent amb el fet de que les diferències de mida també ho són.

La diferència entre la difusivitat dels cations i els anions es visualitza a la figura 3.7, on es mostren els desplaçaments quadràtics mitjans (dqm). En aquestes gràfiques es veu com el pendent del dqm en el règim hidrodinàmic (HDR) és més gran per als cations que per als anions. En el règim de partícula lliure (FPR), però, tal i com s’espera a partir de l’equació 1.7 per a temps molt curts, en un mateix interval de temps les partícules lleugeres (els anions) es desplacen més que les pesants. El fet que el comportament dels cations i dels anions sigui l’oposat en el FPR i el HDR provoca que els dqm es creuin. Aquest creuament s’observa prou bé en el AgCl a 1073 K.

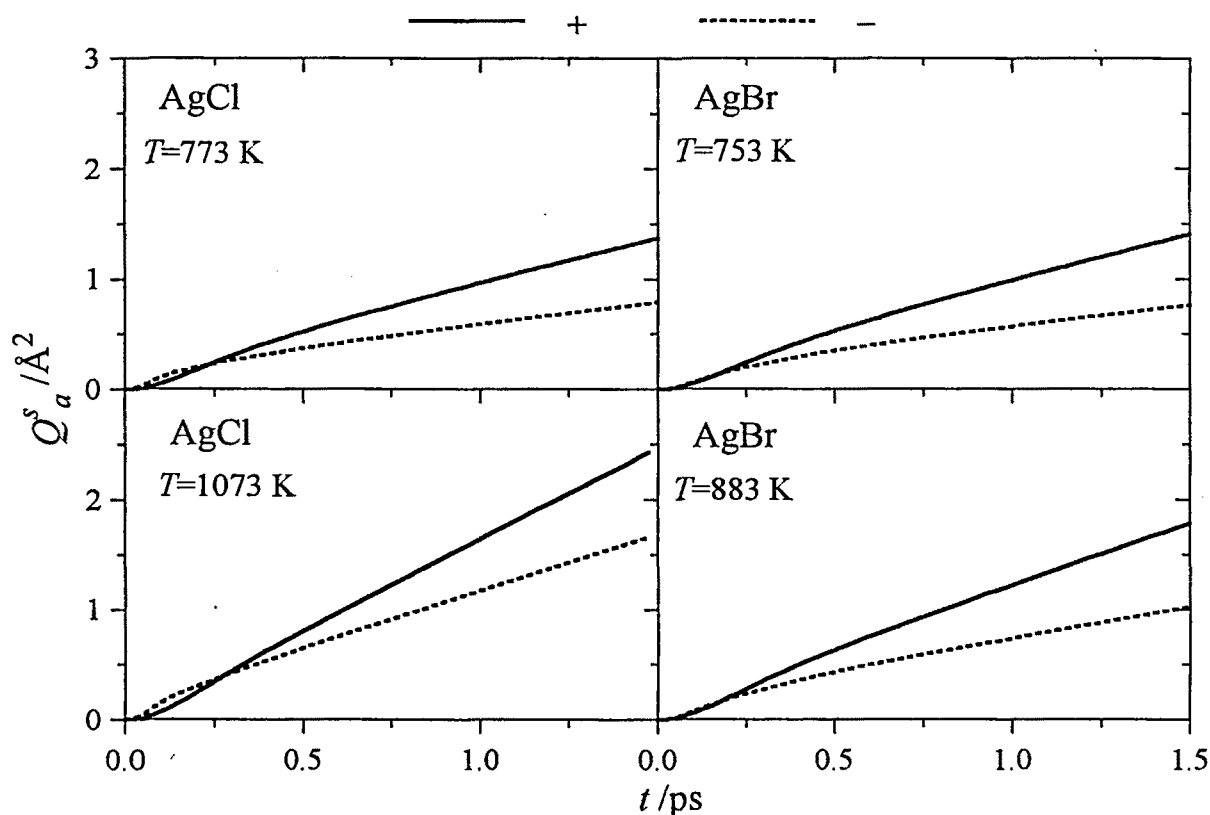


Fig. 3.7: Desplaçaments quadràtics mitjans per al AgCl i el AgBr.

A temperatures més altes, com és d'esperar, la difusivitat d'ambdós tipus d'ions és més gran. Aquest increment és més evident en el cas del AgCl ja que la diferència entre les temperatures considerades és més gran. Ara bé, el quocient D_+^s/D_-^s disminueix amb l'augment de T .

Malauradament no tenim coneixement de resultats experimentals dels coeficients d'autodifusió. Actualment, l'únic halur de metall noble per al que hi ha dades experimentals, que nosaltres sabem, és el CuCl fos [Poignet, 1981]. Tal i com s'ha vist en el capítol 1, els resultats obtinguts en les simulacions dels coeficients de difusió del CuCl tendeixen a ser més grans que els experimentals. Tenint en compte els resultats de la conductivitat, però, creiem que els dels AgX són probablement millors.

Hem fet dos càlculs diferents de la conductivitat iònica. En el primer hem considerat la mateixa càrrega efectiva dels potencials i en l'altre hem considerat $z=1$. En aquest segon cas els valors, un 50% superiors als del primer cas, s'ajusten millor a les dades experimentals [Janz *et al.* 1968], la qual cosa ens fa pensar que els coeficients d'autodifusió (relacionats amb la conductivitat a través de l'aproximació de Nernst-Einstein) poden ser prou bons. Això també confirma que, tal i com

s'apuntava en el capítol 1, per calcular σ és millor considerar la càrrega total de l'ió ($z=1$).

En els AgX els valors de Δ són negatius, la qual cosa s'entén quan s'estudia $\delta(t)$ (figura 3.8). L'àrea positiva tancada per la corba $\delta(t)$ és més gran que la negativa, la qual cosa d'acord amb l'equació 1.15 implica $\Delta < 0$. Igual que en els halurs de coure i el AgI, $\delta(t)$ comença creixent fins a un primer màxim i després oscil·la al voltant de zero. Aquest comportament, similar al que s'observa en els CuX i el AgI, i oposat al dels halurs alcalins [Trullàs *et al.* 1990, i Trullàs i Padró 1997], juntament amb la major difusivitat dels ions petits, es pot considerar com un indicador més que els AgX mantenen, en certa manera, reminiscències d'un comportament superiònic una vegada s'han fos. Sembla, però, com si aquest comportament s'anés perdent a mesura que la temperatura augmenta.

3.4.2 Funcions de correlació de velocitats

A la figura 3.8 mostrem les funcions de correlació de velocitats. En aquesta figura veiem que en tots els casos $C_{-}^s(t)$ decau més ràpidament, presenta un *backscattering* més pronunciat que $C_{+}^s(t)$, i té un comportament oscil·latori.

Una primera anàlisi de les funcions d'autocorrelació de velocitats (facv) podria fer pensar que el comportament a nivell microscòpic dels ions en els AgX fosos és semblant al que es produeix en els halurs alcalins. En els halurs alcalins la facv de l'ió més lleuger sempre decau més ràpid, presenta un *backscattering* més pronunciat i té un comportament oscil·latori. El perfil de la facv es pot explicar argumentant que els ions lleugers experimenten un moviment vibratori dins la gàbia que temporalment forma la capa de coordinació d'ions de signe contrari [Hansen i McDonald, 1986].

D'altra banda, però, la diferència de mida dels anions i els cations en els AgX, així com els indicis d'un cert comportament superiònic, la diferència entre les seves difusivitats i valors de Δ negatius, també fan pensar que el comportament dels ions sigui semblant al dels halurs de coure i AgI fosos. En aquests últims la facv que decau més ràpid, presenta un *backscattering* més pronunciat i té un comportament oscil·latori, sempre és la de l'ió més gran independentment de la seva massa. Aquesta afirmació la podem fer gràcies a les facv del CuI (veure figura 1.11) on els anions són més grans i pesants que els cations. Aquests resultats van portar a suggerir que els anions

experimenten un moviment vibratori dins la gàbia formada pels anions veïns, mentre que els cations tenen un comportament bàsicament difusiu [Trullàs *et al.* 1990]. Aquesta interpretació ha estat independentment sostinguda per Tankeshwar i Tosi (1991).

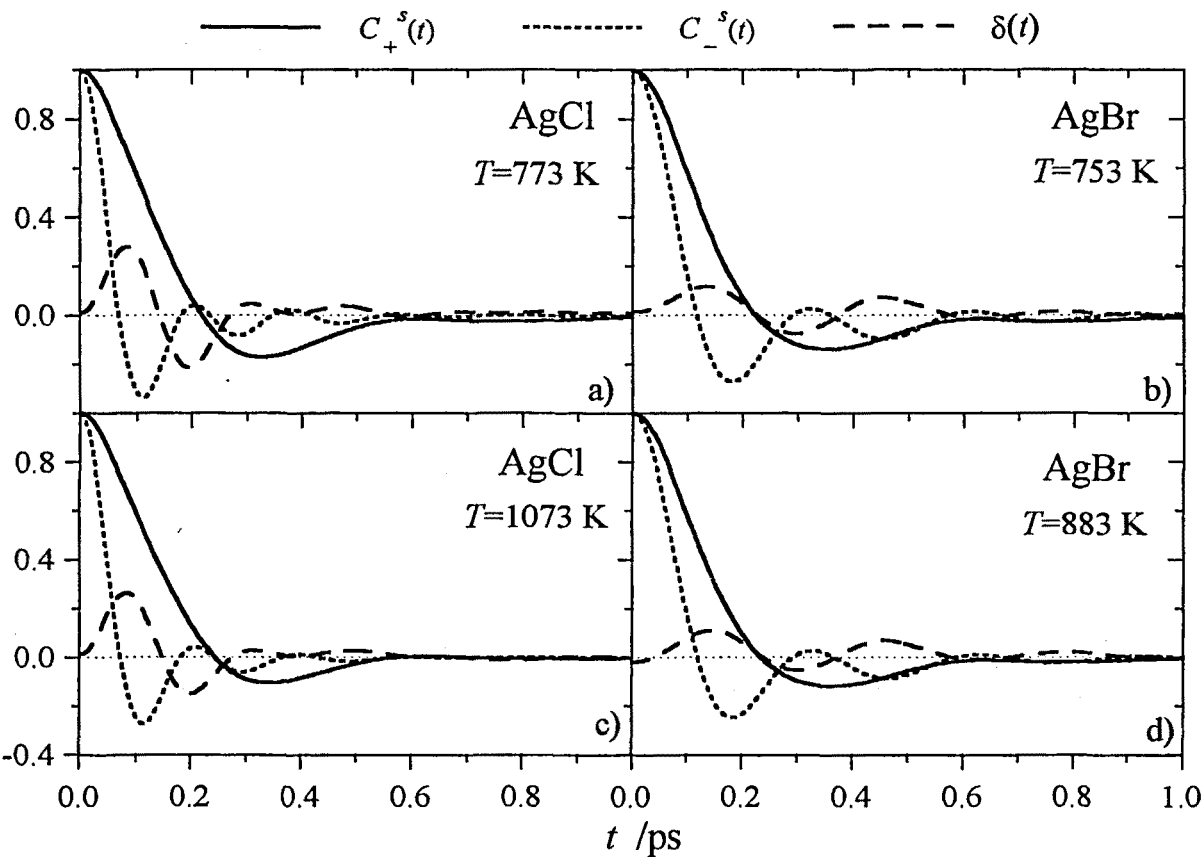


Fig. 3.8: Funcions de correlació de velocitats del AgCl i el AgBr.

En el cas dels AgX fosos, però, els anions són alhora més grans i lleugers que els cations i, per tant, no disposem de cap exemple que ens permeti establir clarament si el comportament microscòpic dels ions és com en els halurs alcalins o els halurs de coure. Sembla raonable pensar que ens trobem en una situació intermèdia. És a dir, el comportament oscil·latori dels anions es veu afavorit pel fet de ser més lleugers i també més grans que els cations.

3.5 Influència de la massa i la mida en la dinàmica individual dels ions

Tal i com hem anat veient, la dinàmica individual dels ions de les sals 1:1 està bàsicament determinada per dos factors: l'un de tipus estructural, estretament relacionat amb la mida dels ions, i l'altre relacionat amb les masses iòniques. En l'estudi que presentem a continuació hem intentat analitzar detalladament quin és el paper que juguen aquests dos factors en quatre sals 1:1 foses amb diferent quocient de radis iònics, i en sistemes isotòpics ideals d'aquestes sals amb diferent quocient de masses iòniques. Per fer l'estudi hem triat dos halurs alcalins (RbCl i NaI), que hem modelat amb potencials del tipus BMH-FT, i dos halurs de metalls nobles (AgCl i CuCl), modelats amb potencials VR. En el punt 3.5.1 començarem analitzant les diferents contribucions a la força quadràtica mitjana que actua sobre d'un ió, en el punt 3.5.2 es veurà una forma de predir el comportament qualitatiu de les funcions d'autocorrelació de velocitats i, finalment, en el punt 3.5.3 mostrarem els resultats de les simulacions dels sistemes isotòpics.

3.5.1 Força quadràtica mitjana que actua sobre els ions

Com ja hem vist en el capítol 1, en els sistemes 1:1 les forces quadràtiques mitjanes, $\langle F_a^2 \rangle$, que actuen sobre un catió i un anió vénen donades per

$$K_+ = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{3} \langle F_+^2 \rangle = \frac{1}{2} (K_{++} + K_{+-}) \quad (3.1)$$

i

$$K_- = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{3} \langle F_-^2 \rangle = \frac{1}{2} (K_{--} + K_{-+}) \quad (3.2)$$

on

$$K_{ab} = \frac{4}{3} \pi \rho \int_0^\infty g_{ab}(r) \left[\frac{d^2 \phi_{ab}(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi_{ab}}{dr} \right] r^2 dr \quad (3.3)$$

Tant la força quadràtica mitjana $\langle F_a^2 \rangle$ com els paràmetres K_a i K_{ab} són independents de les masses iòniques. També cal tenir present que la contribució de la interacció coulombiana a K_{ab} és nul·la. És a dir, en la integral de K_{ab} només intervenen les interaccions de curt abast i, per tant, el seu valor només depèn pràcticament dels veïns més propers.

Els resultats obtinguts per aquests paràmetres els donem a la taula 3.6, en la que també hem inclòs el quocient de la distància entre ions iguals més propers, d_+/d_- (d_a és la distància més petita en que $g_{aa}(r) \neq 0$), el qual ens permet quantificar les diferències de mida dels ions.

	$T \text{ (K)}$	m_+/m_-	σ_+/σ_-	K_{++}/K_{+-}	K_-/K_{+-}	K_+/K_-	d_+/d_-
RbCl	1023	2.4	1.0	0.0534	0.0163	1.0	1.0
NaI	1013	0.2	0.47	0.0003	0.3544	0.7	0.7
AgCl	773	3.0	0.41	0.0067	0.6270	0.6	0.7
CuCl	773	1.8	0.2	0.0001	1.0442	0.5	0.5

Taula 3.6: Temperatures, quocient de masses i radis iònics del RbCl, NaI, AgCl i CuCl, així com els valors dels paràmetres que no depenen de les masses: contribucions a la força mitjana que actua sobre els ions de l'espècie a dels ions de la mateixa espècie respecte als ions de l'espècie de signe contrari K_{aa}/K_{+-} , quocient de les forces quadràtiques mitjanes K_+/K_- , i quocient de distàncies entre ions iguals més propers d_+/d_- (d_a és la distància més petita en què $g_{aa}(r) \neq 0$).

A la taula es veu com en el RbCl, K_{++} i K_- són molt inferiors a K_{+-} . Això implica que la força quadràtica mitjana que actua sobre un ió està pràcticament reduïda a la contribució de la primera capa d'ions diferents de signe contrari, i la seva magnitud és més o menys la mateixa per als cations i els anions ($K_+ \approx K_- \approx 0.5 K_{+-}$). Per altra banda, en el cas del CuCl, la contribució dels ions iguals a la força quadràtica mitjana que actua sobre un ió gran és lleugerament superior a la que fan els ions de càrrega oposada ($K_-/K_{+-} > 1$), mentre que la contribució dels ions iguals a la força quadràtica mitjana que actua sobre un ió petit és negligible. Aquest resultat confirma que, en les foses superiòniques, els ions iguals veïns juguen un paper molt important en el comportament dels ions grans. Els resultats per al NaI i el AgCl són intermedis als del RbCl i el CuCl. La sorprenent correlació, gairebé exacta, entre els quocients d_+/d_- i K_+/K_- ens confirma que ens trobem davant d'un efecte íntimament relacionat amb la mida iònica.

3.5.2 Predicció del comportament qualitatiu de les funcions d'autocorrelació de velocitats

A la figura 3.9 es comparem les facv dels quatre sistemes. En tots els casos s'observa que la facv dels ions lleugers té un decaïment inicial més ràpid que la dels ions més pesants. El desenvolupament a temps curts de la facv donat per l'expressió 1.3 mostra que $1/\Omega_a = (m_a/K_a)^{1/2}$ caracteritza el decaïment temporal inicial. Valors petits de $1/\Omega_a$ impliquen

que la caiguda inicial de la facv és més ràpida. Així doncs, és senzill deduir que el decaïment inicial de $C_-^s(t)$ serà més ràpid que el de $C_+^s(t)$ quan es compleixi

$$\frac{m_+}{m_-} > \frac{K_+}{K_-} \quad (3.4)$$

i tenint en compte que els quocients K_+/K_- i d_+/d_- pràcticament coincideixen, podem expressar la condició anterior com

$$\frac{m_+}{m_-} > \frac{d_+}{d_-} \quad (3.5)$$

A la taula 3.6 es comprova que el RbCl, AgCl i CuCl compleixen aquesta condició i a la figura 3.9 s'observa que efectivament la facv dels anions decau inicialment més ràpid que la dels cations. En canvi, en el NaI no se satisfà aquesta desigualtat i la facv dels cations decau més ràpid.

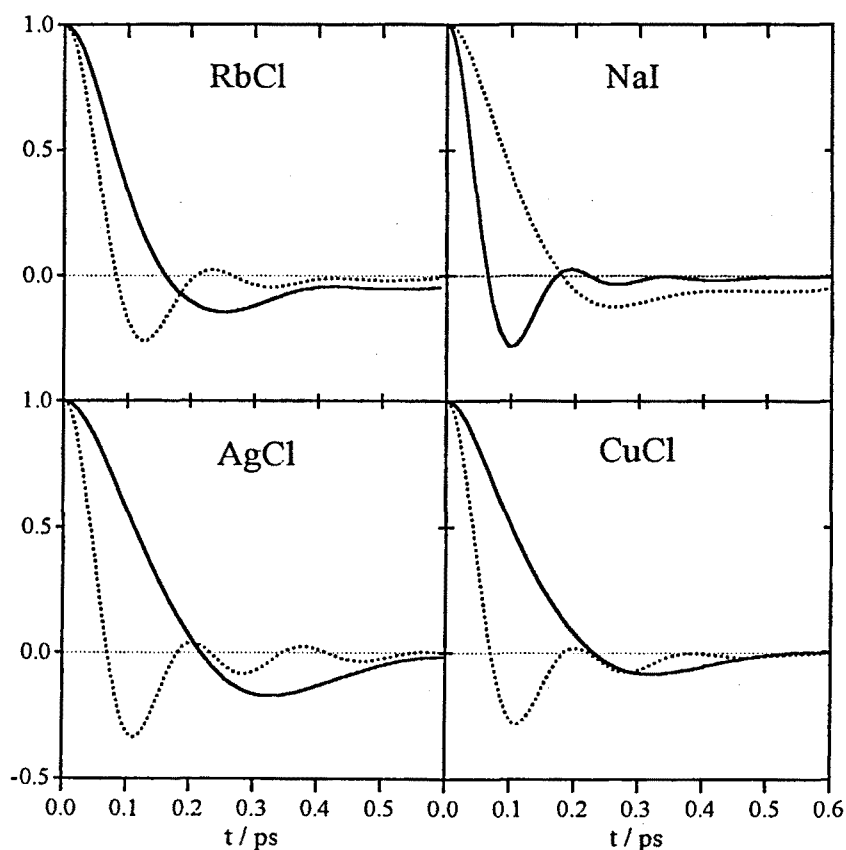


Fig. 3.9: Funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades dels cations (línia contínua i dels anions (línia de punts) per al RbCl a 1023 K, NaI a 1013 K, AgCl a 773 K i CuCl a 773 K.

El comportament a temps més grans de les facv ja no es pot predir únicament a partir de la freqüència d'Einstein sinó que cal recórrer a moments d'ordre superior. Malgrat tot, el criteri

expressat a 3.5 pot ser utilitzat per predir quin serà el perfil de les facv [O. Alcaraz i J. Trullàs, pendent de publicació a *J. Chem. Phys.*]. Generalment es compleix que quan $m_+/m_- > d_+/d_-$ la facv dels anions presenta un *backscattering* més pronunciat seguit d'una oscil·lació més marcada que la dels cations. A la figura 3.9 es pot comprovar com, a les quatre sals simulades, aquest criteri funciona.

Com que en tots els sistemes estudiats els cations són més petits que els anions (excepte en el RbCl, on les mides dels ions són gairebé iguals), a partir d'ara, també ens referirem als cations i als anions com a ions petits i grans respectivament. Aleshores, la condició anterior és equivalent a dir que quan

$$\frac{m_{\text{petits}}}{m_{\text{grans}}} > \frac{d_{\text{petits}}}{d_{\text{grans}}} \quad (3.6)$$

la facv dels ions grans decaurà més ràpid i presentarà un *backscattering* més pronunciat que la dels petits. En particular, aquest comportament de la facv dels ions grans hauria d'observar-se si la massa dels ions grans és igual a la massa dels petits. A més a més, aquestes característiques quedaran ressaltades si els ions grans són més lleugers que els petits, tal i com es pot comprovar en el AgCl i el CuCl. Per altra banda, si els ions grans són prou pesants el *backscattering* és experimentat pels ions lleugers, com en el cas del NaI. En resum, podem dir que les diferències de mida potencien el *backscattering* i les oscil·lacions de la facv dels ions grans, mentre que la diferència de masses encoratja el moviment vibratori dels ions petits.

3.5.3 Simulació de sistemes isotòpics

Per tal de posar a prova les prediccions que acabem d'explicar hem simulat diferents sistemes isotòpics de cada una de les quatre sals (RbCl, NaI, AgCl i CuCl). És a dir, per a cada sistema s'han considerat els mateixos potencials interiònics però diferent quocient de masses m_+/m_- (veure la taula 3.7).

En primer lloc, per tal d'il·lustrar la influència de la diferència de masses en el moviment iònic, centrarem la nostra atenció en els sistemes isotòpics del RbCl. La simetria de les interaccions ++ i -- en els sistemes del tipus RbCl implica que les diferències entre el catió i l'anió provenen únicament de la diferència de masses. Així doncs, en aquests sistemes $d_+/d_- \approx 1$, i l'expressió 3.6 prediu que la facv dels ions lleugers ha de tenir més *backscattering* i oscil·lar més que la dels

pesants. Aleshores, si intercanviem les masses iòniques en el RbCl, la dinàmica dels cations i els anions s'ha d'intercanviar. A més a més, si $m_+/m_- = 1$, la simetria entre les dues espècies implica que la dinàmica entre cations i anions és idèntica. Les gràfiques de la figura 3.10 confirmen aquests efectes de diferència de masses.

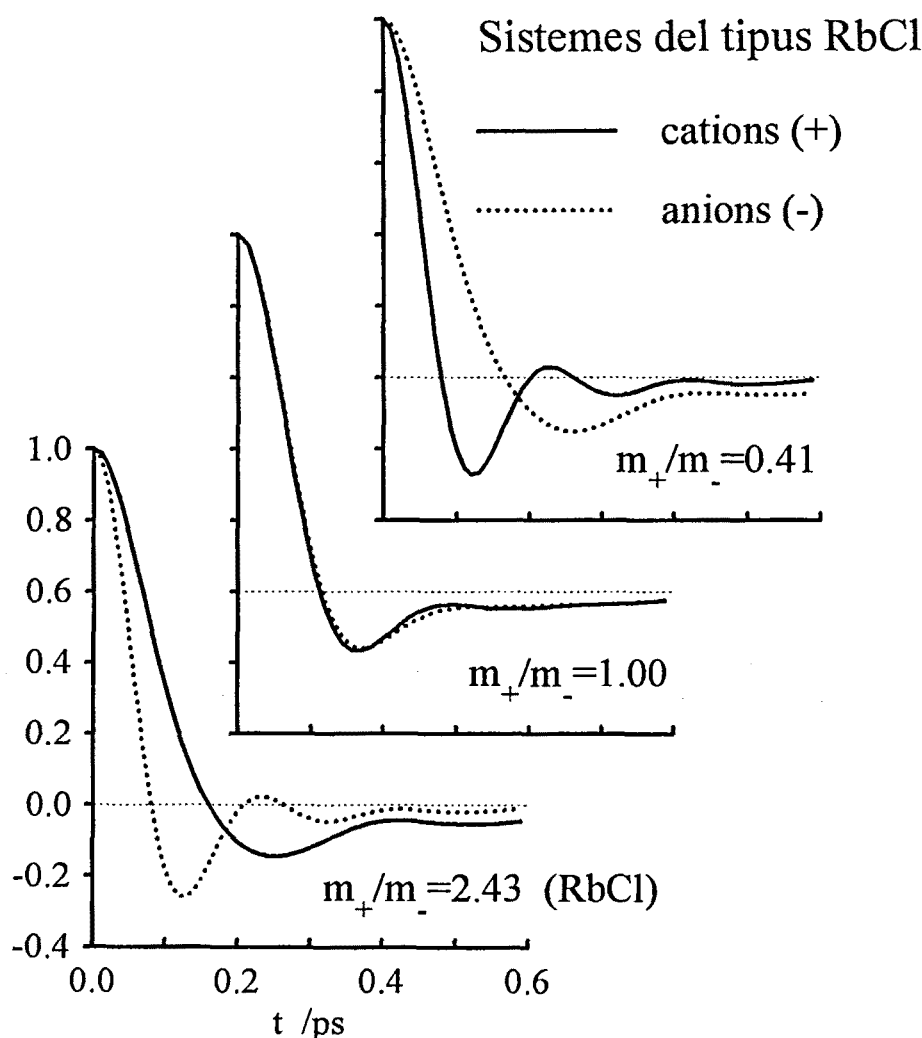


Fig. 3.10: Funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades obtingudes a la MD per als sistemes del tipus RbCl (línia contínua per als cations i línia de punts per als anions).

Pel que fa als sistemes isotòpics del NaI, AgCl i CuCl (figures de la 3.11 a la 3.13) és important recordar que els anions són els ions grans d'aquests sistemes. Primer considerarem els sistemes amb $m_+/m_- = 1$ (sense els efectes de la diferència de masses), que posen de manifest els efectes de la mida en les facv. L'expressió 3.6 prediu que els ions grans experimenten un *backscattering* més pronunciat que els ions petits en tots els casos. A més a més, com es pot comprovar comparant les facv dels casos $m_+/m_- = 1$ en les figures 3.11, 3.12 i 3.13, a mesura que la diferència de mida augmenta, la facv dels ions grans oscil·la més i el *backscattering* dels ions

petits esdevé més feble. En aquest punt recordem que la contribució dels ions iguals més propers a la força mitjana que actua sobre un ió gran esdevé més important amb l'increment de la diferència de mida. Podem dir, doncs, que els ions grans “veuen” una doble gàbia d'ions petits i grans, mentre que els petits només “veuen” una única closca d'ions grans. La importància de la segona capa en la doble gàbia es pot quantificar a través de K_-/K_+ . Aleshores, el perfil oscil·latori de la facv dels ions grans ens el podem imaginar degut als rebots amb els ions grans de la segona closca que els envolta. Per altra banda, el *backscattering* feble dels ions petits pot ser entès en base a la baixa probabilitat de les deflacions d'angle gran en el seu moviment a l'interior de la caixa [Padró *et al.* 1988]. Aquesta imatge tan senzilla dels sistemes amb $m_+/m_- = 1$ il·lustra allò que nosaltres entenem com a efecte de la diferència de mida.

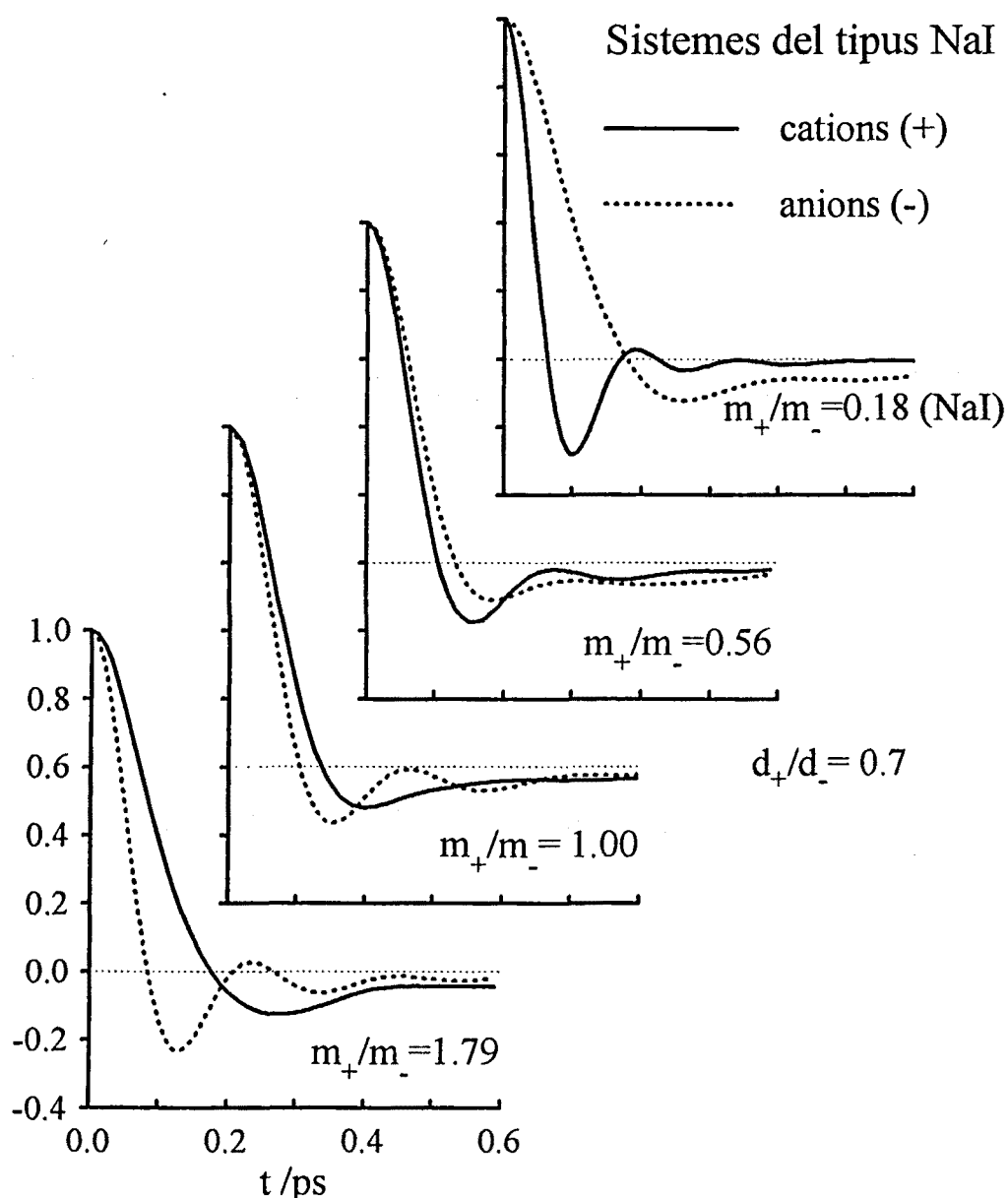


Fig. 3.11 : Funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades obtingudes a la MD per als sistemes del tipus NaI (línia contínua per als cations i línia de punts per als anions).

A la figura 3.11 mostrem les *facv* de 4 sistemes del tipus NaI. La comparació entre elles confirma la predicció teòrica. Quan $m_{\text{petit}}/m_{\text{gran}} > d_{\text{petit}}/d_{\text{gran}}$ la *facv* dels ions grans (que també són els lleugers) mostra oscil·lacions apreciables i decau més ràpid que la dels ions petits, que presenta un *backscattering* més feble. El mateix s'observa en els sistemes del tipus AgCl (figura 3.12). Cal mencionar que per a $m_{\text{petit}}/m_{\text{gran}} = 0.56$, la qual és semblant a la relació $d_{\text{petit}}/d_{\text{gran}}$, les dues *facv* són molt similars, a l'igual que en el sistema del tipus RbCl amb $m_{+}/m_{-} = 1$. Això suggereix que els efectes de massa i mida es compensen.

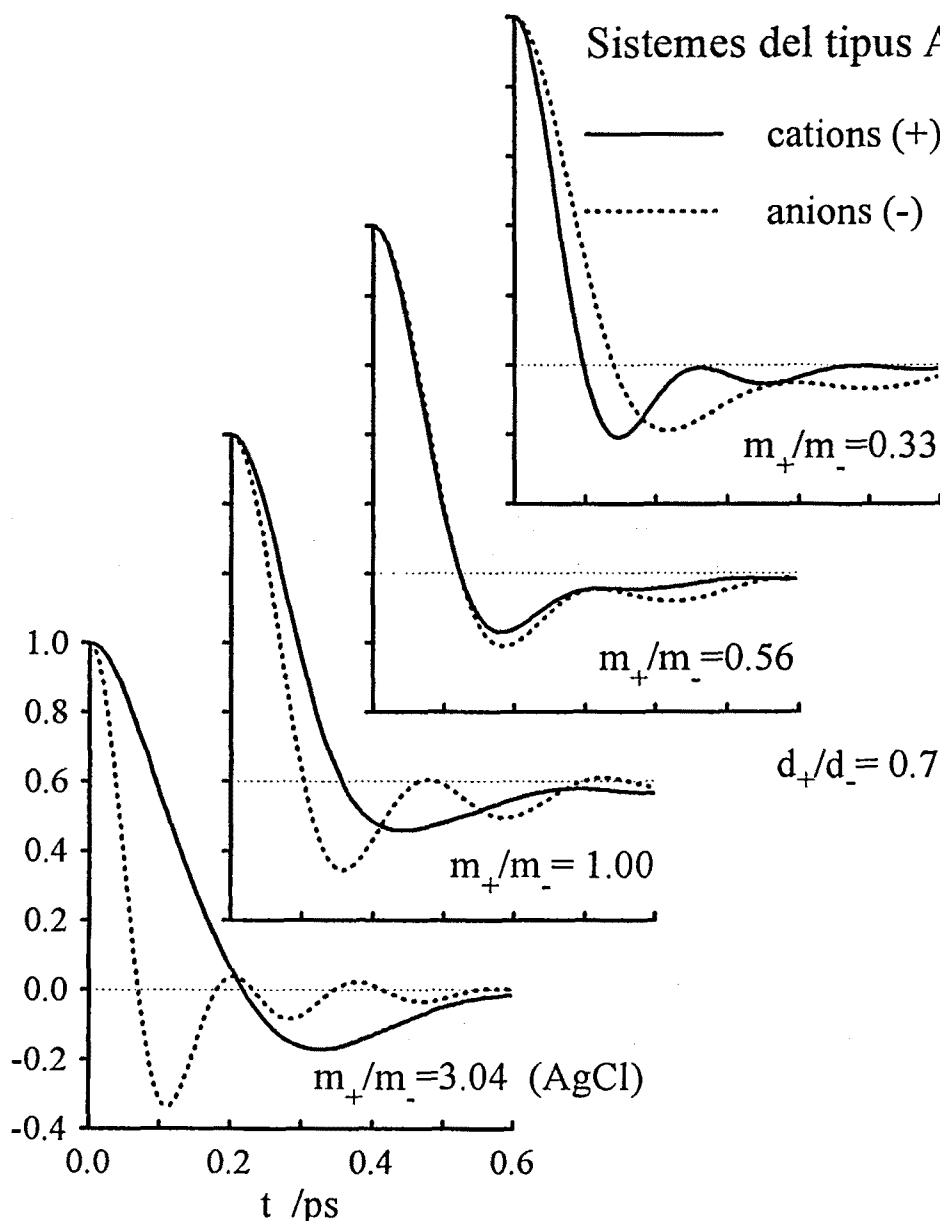


Fig. 3.12: Funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades obtingudes a la MD per als sistemes del tipus AgCl (línia contínua per als cations i línia de punts per als anions).

Els sistemes del tipus CuCl necessiten una anàlisi més detallada. A la figura 3.13 es veu que quan $m_{\text{petit}}/m_{\text{gran}} > d_{\text{petit}}/d_{\text{gran}}$ la *facv* dels ions grans decau més ràpid que la dels petits, i a l'inrevés,

tal i com prediu 3.6. No obstant, les prediccions respecte a la profunditat del *backscattering* no se satisfan en els sistemes amb quocient de masses entre 0.56 i 0.18. Els ions grans presenten un *backscattering* més pronunciat que els petits malgrat que $m_{\text{petit}}/m_{\text{gran}} < d_{\text{petit}}/d_{\text{gran}}$. En aquest cas els efectes de la diferència de mida iònica dominen més que no pas el que prediu l'expressió 3.6.

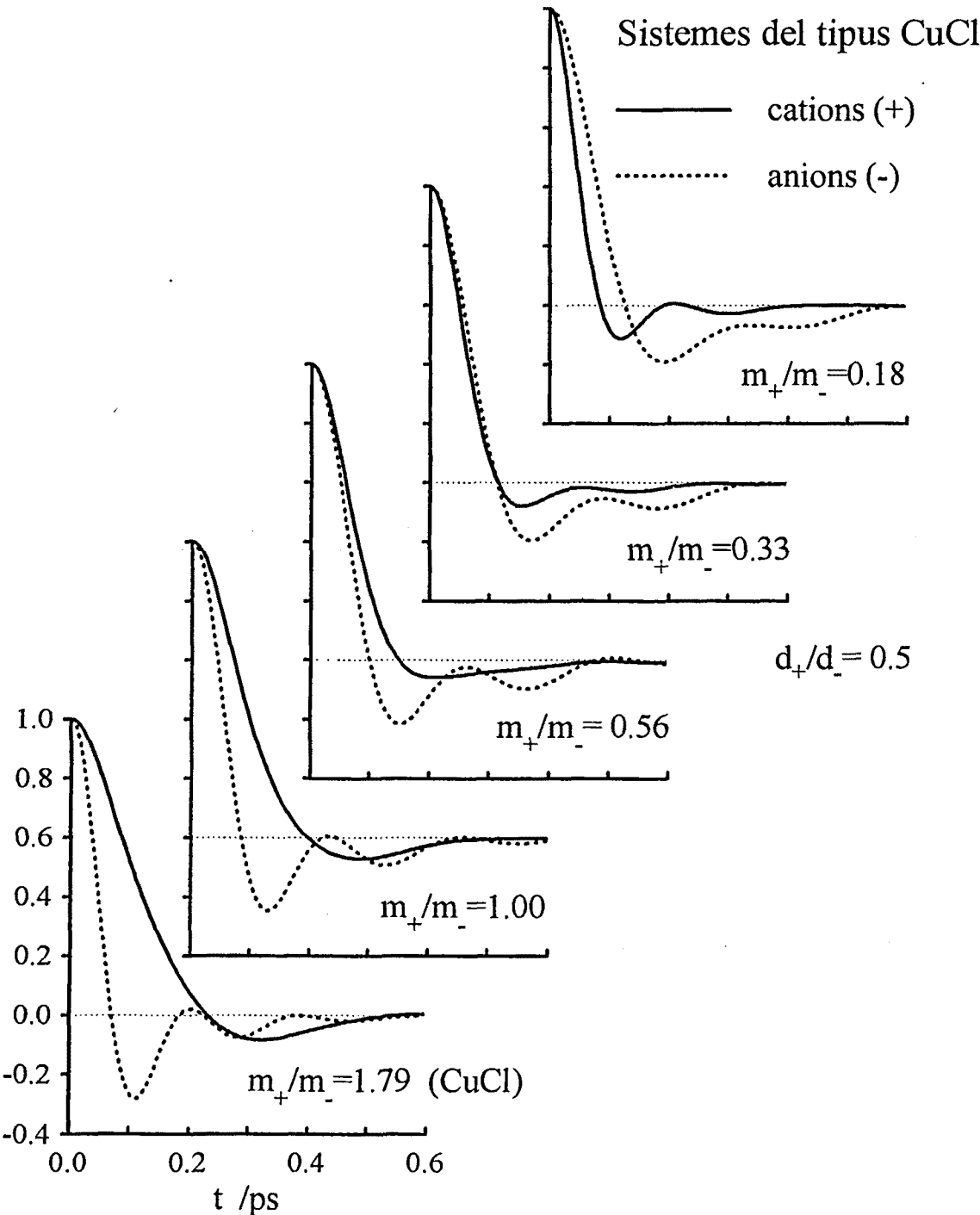


Fig. 3.13: Funcions d'autocorrelació de velocitats normalitzades obtingudes a la MD per als sistemes del tipus CuCl (línia contínua per als cations i línia de punts per als anions).

Finalment, comentarem els coeficients d'autodifusió obtinguts en les MD dels sistemes isotòpics. En els sistemes del tipus RbCl els coeficients d'autodifusió de cations i anions són molt semblants als del RbCl real. En aquests sistemes el quocient D_+^s/D_-^s és proper a 1 malgrat que les facv tinguin un comportament molt diferent. A la taula 3.7 mostrem D_+^s/D_-^s per als altres sistemes. En tots els casos els ions petits es difonen més que els grans i esdevenen més difusius a mesura que la seva mida disminueix. Es pot concloure que en el HDR predominen els efectes de la diferència de mida. Això pot ser fàcilment entès imaginant els ions petits movent-se en l'espai que hi ha entre els ions grans. A més a més, els resultats de la taula 3.7 indiquen que en cada conjunt de sistemes isotòpics els ions petits es difonen una mica més a mesura que són més lleugers.

m_+/m_-	3.0	1.8	1.0	0.56	0.33	0.18
NaI	-	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8*
AgCl	2.2*	2.2	2.4	2.6	2.9	-
CuCl	-	3.9*	4.6	5.2	6.3	7.1

Taula 3.7: Valors del quocient dels coeficients d'autodifusió D_+^s/D_-^s obtinguts a les simulacions de dinàmica molecular per sistemes isotòpics en funció del quocient de masses m_+/m_- . S'ha indicat amb un asterisc els valors que corresponen als sistemes amb les masses reals.

Capítol 4

Dinàmica molecular dels halurs de tal·li fosos

En aquest capítol presentem els primers resultats obtinguts en la simulació de l'estructura i el transport iònic dels halurs de tal·li fosos (TlX, X=Cl, Br, I) prop del punt de fusió, que ja han estat publicats a l'article *Integral equation calculations and computer simulations of the static structure and ionic transport in molten thallium halides* [Ç. Tasseven, O. Alcaraz, J. Trullàs, M. Silbert, A. Giró. 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 11061]

Igual que en els AgX, els càlculs s'han fet utilitzant potencials del tipus VR amb la parametrització proposada per Tasseven i Silbert. Els factors d'estructura totals obtinguts tant a les simulacions com en càlculs HNC reproduïen força bé les dades de difracció de neutrons [Satow *et al*, 1984].

Tal i com veurem a continuació, les diferents propietats que hem calculat revelen que l'estructura d'aquestes sals presenta un comportament intermedi entre el dels halurs alcalins i els AgX. Així mateix, els desplaçaments quadràtics mitjans i les funcions de correlació de velocitats confirmen aquest comportament.

L'estructura d'aquest capítol és la següent. En primer lloc fem una introducció, on recollim algunes de les propietats d'aquestes sals que han estat utilitzades com a referència o punt de comparació en aquest treball. En el segon apartat presentem els potencials efectius utilitzats, comentem el paper que han jugat les simulacions de MD en la selecció dels paràmetres d'aquests potencials i comparem els factors d'estructura totals experimentals amb els calculats amb el model proposat. En els dos últims apartats presentem els resultats de les simulacions d'aquests sistemes amb la discussió de les propietats estructurals i dinàmiques respectivament.

4.1 Introducció

Algunes de les propietats dels TlX fan que puguin ser considerats com sistemes a cavall entre els halurs alcalins i els halurs de metalls nobles. A la fase sòlida, prop del punt de fusió, la seva estructura cristal·lina és del tipus CsCl [Wyckoff, 1965] i presenten una conductivitat iònica de l'ordre de $10^{-3}(\Omega \text{ cm})^{-1}$ [Samara, 1981], que és més elevada que la dels halurs alcalins però inferior a la dels halurs de metalls nobles. Experiments realitzats a pressió atmosfèrica indiquen que els defectes en l'estructura cristal·lina del TlBr [Herman, 1964] i el TlCl [Friauf, 1971] són bàsicament defectes de Schottky.

Abans de fondre, els halurs de tal·li no experimenten cap transició a una fase superiònica, ni tan sols comportaments de prefosa anòmals. La temperatura de fusió dels TlX (702 K per al TlCl, 723 K per al TlBr i 713 K per al TlI [Janz *et al.*, 1968]) és comparable amb les temperatures de fusió dels halurs de metalls nobles i significativament inferior a la dels halurs alcalins.

Es disposa de molt poca informació experimental dels TlX fosos. En aquest sentit s'han de mencionar els experiments de difracció de neutrons fets prop del punt de fusió per Satow *et al.* l'any 1984.

4.2 Potencials efectius dels halurs de tal·li fosos

Donat que l'estructura cristal·lina dels TlX és del tipus CsCl i que aquestes sals no presenten fenòmens de prefosa anòmals, Tasseven i Silbert, en estudis preliminars, van assajar els potencials BMH proposats per Mayer (1933b) per als TlX, els quals havien funcionat molt bé per descriure els halurs alcalins. Quan van fer càlculs HNC amb aquests potencials van veure que els resultats no convergien. Aleshores, tenint en compte l'èxit que els potencials de la forma VR havien tingut en la descripció dels halurs de metalls nobles, es van decidir a buscar una parametrització adequada per a la descripció dels TlX. D'entrada no hi ha una justificació del per què de l'ús d'aquests potencials ja que, com s'ha dit a l'introducció, aquestes sals presenten característiques que les diferencien clarament dels halurs de metalls nobles. L'èxit posterior, però, ho justifica plenament.

Seguidament, a l'apartat 4.2.1 presentem la parametrització dels potencials VR que hem utilitzat a les simulacions, després, al 4.2.2 expliquem el paper que han tingut les simulacions a l'hora d'escollir aquest conjunt de paràmetres i, finalment, a 4.2.3 comparem els factors d'estructura totals amb els obtinguts en els experiments de *scattering*.

4.2.1 Paràmetres dels potencials efectius

El procediment que Tasseven i Silbert van fer servir per determinar els paràmetres del potencial és semblant al que s'ha descrit a l'apartat 3.2.1 per als AgX.

A la taula 4.1 recollim les dades que han servit de base per calcular els paràmetres del potencial VR. S'ha de destacar que s'han considerat càrregues efectives sensiblement inferiors a les que han estat emprades en càlculs a l'estat sòlid [Nagasaka *et al.* 1987, Cowley *et al.* 1967 i Haridas *et al.* 1988].

Els radis dels anions s'han determinat a partir de les constants de xarxa a_0 (3.834 Å per al TlCl, 3.97 Å per al TlBr i 4.198 Å per al TlI [Wyckoff, 1965]) considerant que la subxarxa aniònica és una sc, i per tant $\sigma_- = a_0/2$. Els radis catiònics s'han calculat a partir dels aniònics, considerant les distàncies entre veïns propers d_+ (3.33 Å per al TlCl, 3.45 Å per al TlBr i 3.64 Å per al TlI)

$\sigma_+ = d_{+-} - \sigma_-$. En aquestes sals el quocient de radis iònics és, $\sigma_+/\sigma_- = 0.73$. Aquest valor és semblant al que presenten molts halurs alcalins, i difereix bastant dels halurs de metalls nobles en què la diferència de mida entre les dues espècies iòniques és més gran.

La compressibilitat isoterma del TII ha hagut de ser estimada perquè no es disposa de dades experimentals.

	$ z $	σ_+ (Å)	σ_- (Å)	E_- (eV)	α_+ (Å ³)	α_- (Å ³)	$K_T \cdot 10^{11}$ (m ² / N)
TlCl	0.68	1.41	1.92	9.7	0	3.45	4.9
TlBr	0.70	1.46	1.99	8.7	0	4.47	5.3
TII	0.65	1.54	2.10	6.9	0	7.29	10.0

Taula 4.1: Càrregues efectives $|z|$, radis iònics σ , energia característica dels ions en el cristall E [Mayer, 1933b], polaritzabilitat electrònica α [Mayer, 1933b] i compressibilitat isoterma K_T [les del TlCl i TlBr han estat proposades per Mayer, 1933b], per als TlX.

Per a cada un dels halurs de tal·li, Tasseven i Silbert van trobar quatre conjunts de paràmetres que satisfien les condicions requerides i amb els quals vam començar a fer simulacions. En el següent apartat expliquem com les primeres simulacions ens van permetre seleccionar la parametrització definitiva d’entre totes les proposades. Bàsicament es tractava de veure amb quina d’elles el sistema es mantenia fos a la densitat i temperatura experimentals.

A la taula 4.2 presentem els paràmetres finalment seleccionats i a la figura 4.1 mostrem els potencials efectius corresponents.

	$\phi_{ab}(r)$	η_{ab}	H_{ab}	P_{ab}	C_{ab}
TlCl	++	7	15.03	0.0	0.0
	--	7	133.42	1.60	5.8
	+-	7	48.75	0.80	0.0
TlBr	++	6	9.58	0.0	0.0
	--	6	62.25	2.19	9.1
	+-	6	26.26	1.10	0.0
TlI	++	5	3.20	0.0	0.0
	--	9	4719.76	3.08	19.0
	+-	7	97.85	1.65	0.0

Taula 4.2: Paràmetres del potencial efectiu a parelles per al TlCl, TlBr i TlI. Les unitats de longitud estan donades en Å, i les d'energia en $e^2(4\pi\epsilon_0)^{-1}\text{\AA}^{-1} = 14.399\text{eV}$.

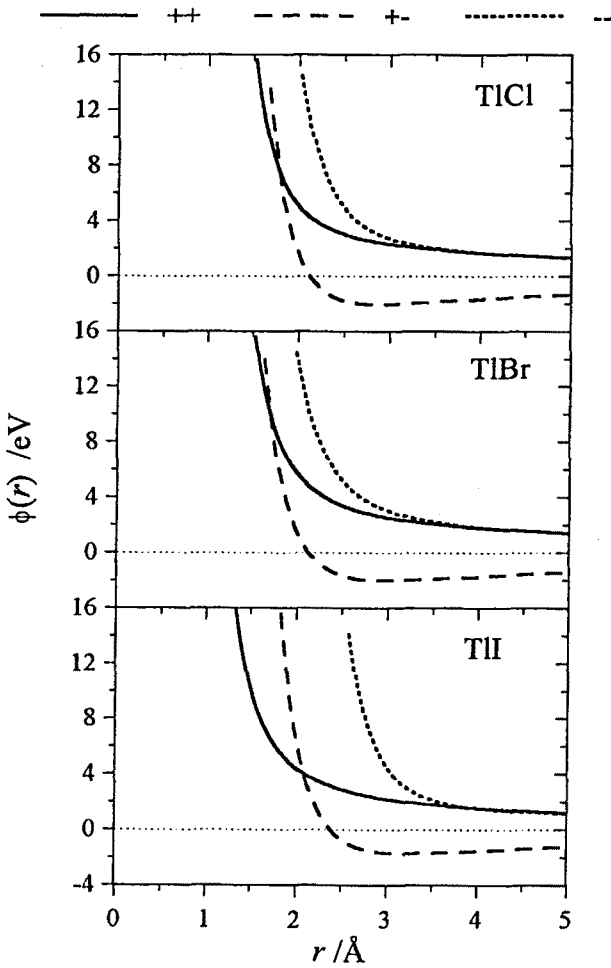


Fig. 4.1: Potencials interiònics per al TlCl, TlBr i TlI.

4.2.2 Simulació MD dels TlX

Les temperatures a les que hem simulat els TlX són les mateixes que les dels experiments de difracció de neutrons de Satow *et al.* (1984). A la taula 4.3 mostrem les densitats iòniques a aquestes temperatures.

	TlCl	TlBr	TlI
T/K	823	843	833
$\rho/\text{\AA}^{-3}$	0.0271	0.0246	0.0210

Taula 4.3: Temperatures i densitats utilitzades a les simulacions MD. Les densitats del TlCl i el TlBr s'han extret de Janz *et al.* (1968). La densitat del TlI ha estat estimada.

Les simulacions les hem realitzat amb 512 ions, les posicions i les velocitats dels ions les hem calculat amb l'algorisme d'integració de Beeman, amb un pas de temps de $\Delta t = 5 \cdot 10^{-15}$ s. Per tal de contabilitzar les interaccions coulombianes de llarg abast hem utilitzat el mètode d'Ewald.

Les primeres sèries van servir per determinar amb quin conjunt de paràmetres els sistemes es mantenien fosos a la temperatura i densitat d'interès. En tots els casos vam partir d'una estructura cristal·lina distorsionada a una densitat una mica inferior a l'experimental en la qual el sistema fonia. Després d'assolir l'equilibri, es comprimia lleugerament el sistema i es comprovava si el sistema es mantenia en fase líquida. Aquest procés es va repetir tantes vegades com va ser necessari fins a assolir la densitat experimental. D'aquesta forma es van rebutjar aquells conjunts de paràmetres en què la sal acabava solidificant.

Un cop equilibrats els sistemes a la temperatura i densitat desitjades (taula 4.3) hem calculat les diferents propietats promitjant sobre 300000 passos de temps.

4.2.3 Factors d'estructura totals

Els factors d'estructura totals els hem calculat a partir dels d'Ashcroft-Langreth (veure l'apartat 2.3). A la figura 4.2 comparem els resultats de simulació amb els experiments de *scattering* de neutrons de Satow i amb els càlculs HNC realitzats per Tasseven i Silbert. Els valors de les longituds de *scattering* emprats són [Lovesey, 1984]: $b_{\text{Ti}}^{\text{nat}} = 8.79$ fm, $b_{\text{Cl}}^{\text{nat}} = 9.579$ fm,

$$b_{\text{Br}}^{\text{nat}} = 6.79 \text{ fm i } b_{\text{I}}^{\text{nat}} = 5.28 \text{ fm.}$$

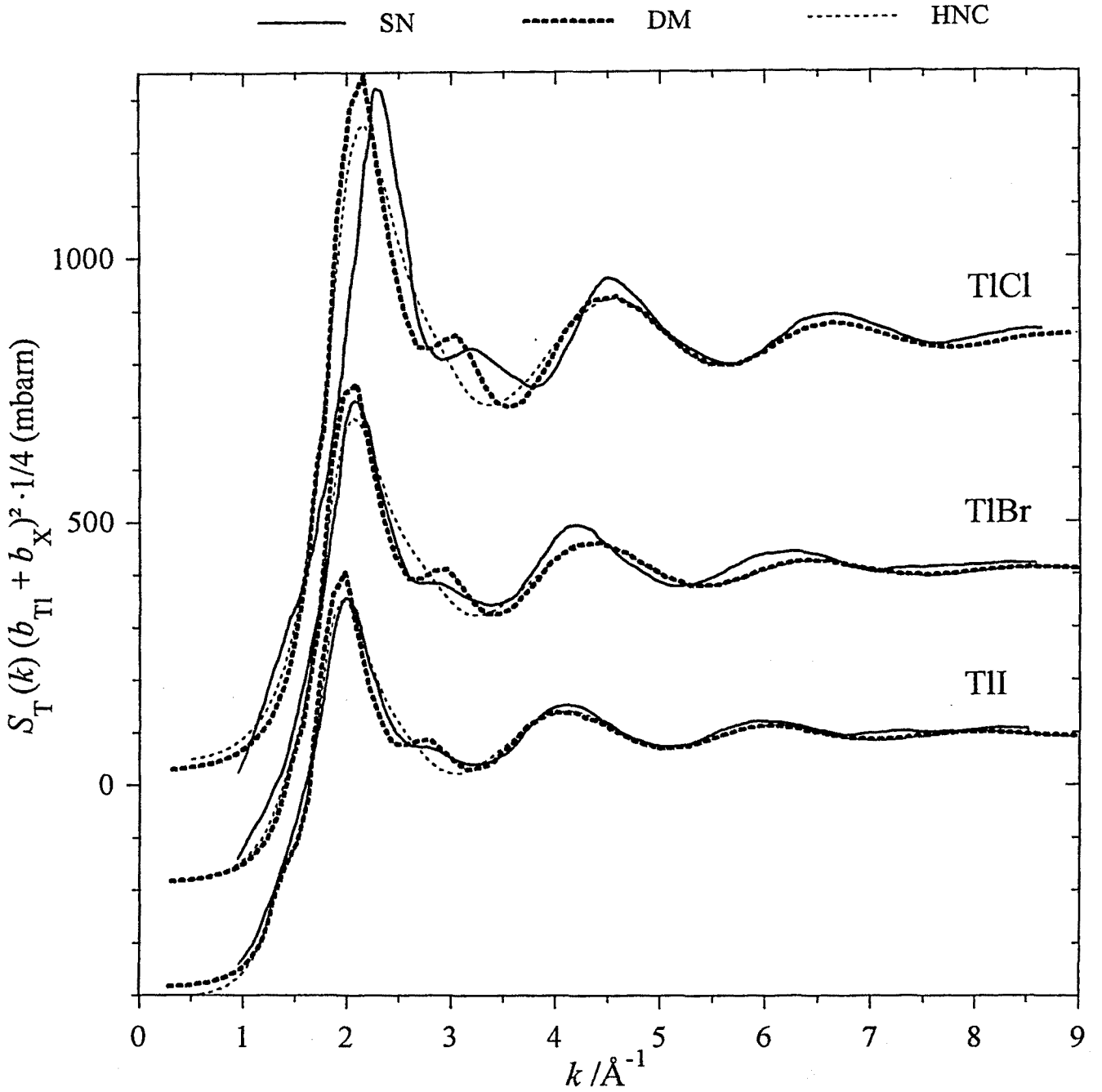


Fig. 4.2: Factors d'estructura totals dels TlX (X= Cl, Br, I) fosos. 1 barn = 10^{-24} cm^2 .

En el TlCl s'observa un lleuger desplaçament de la posició del pic principal de $S_T(k)$ experimental respecte al de la simulació o al calculat amb HNC. En el cas del TlBr i TlI el model utilitzat reproduïx molt bé la posició dels pics de $S_T(k)$. En els tres sistemes el màxim principal es produeix al voltant de $k \approx 2 \text{ Å}^{-1}$. Com veurem més endavant, aquest màxim s'atribueix a l'ordenació topològica de curt abast. Els resultats de MD ens donen un valor una mica més elevat de l'alçada del màxim principal respecte al valor experimental, mentre que els càlculs HNC donen un valor lleugerament més baix.

Ens complau comprovar com el model que hem fet servir és capaç de reproduir, a la simulació, el *shoulder* o petit màxim que es troba a la dreta del pic principal de tots tres sistemes. El fet que aquest no s'arribi a distingir en els càlculs HNC és degut a limitacions del mètode de càlcul, no al model.

També ens complau que el model reproduïxi el petit *shoulder* a $k \approx 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ que s'observa en el TII. Aquest *shoulder* reflecteix una ordenació d'abast mitjà, probablement d'origen coulombià.

4.3 Estructura del TlCl, TlBr i TlI fosos

A la figura 4.3 presentem les funcions de distribució radial que hem obtingut en les simulacions MD per al TlCl, TlBr i TlI.

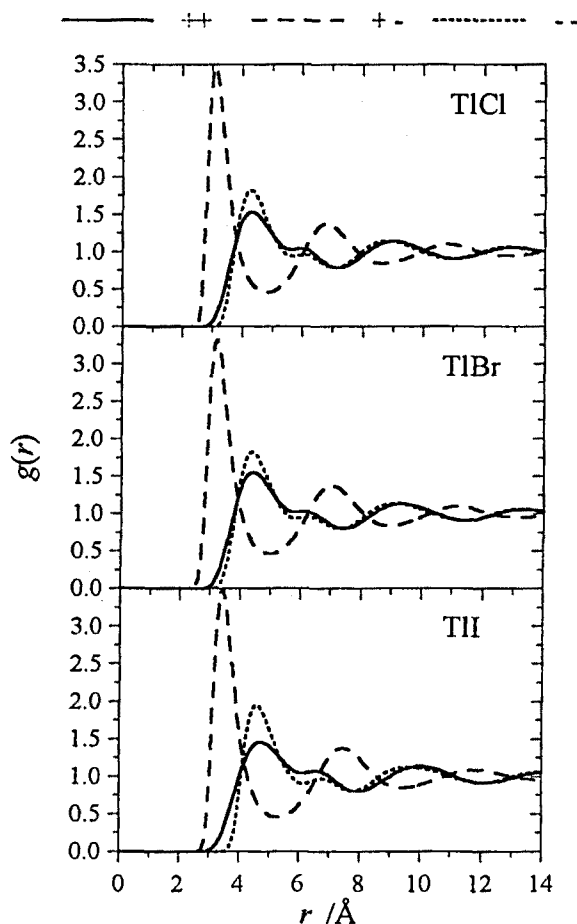


Fig. 4.3: Funcions de distribució radial $g_{ab}(r)$ del TlCl, TlBr i TlI fosos calculades a les simulacions de DM.

En els TlX $g_{++}(r)$ i $g_{--}(r)$ són més semblants que en els AgX i els halurs de coure. També s'observa que la penetració de cations dins de la primera esfera de coordinació d'ions de signe contrari no és tan gran com en els halurs de metalls nobles. Això es deu al fet que en aquestes sals la diferència de mida entre anions i cations no és tan important com en els AgX i els halurs de coure.

Hem de subratllar que $g_{++}(r)$ i $g_{--}(r)$ presenten un *shoulder* una mica més enllà del seu primer màxim, abans del segon màxim de $g_{+-}(r)$. La presència d'aquests *shoulders* indica una doble capa d'ions del mateix signe situada entre les dues primeres capes d'ions de signe contrari, la qual cosa també passa en l'estructura cristal·lina del CsCl. Recordem que en el CsCl, després d'una capa de 8 ions de signe contrari, cada ió està envoltat per dues capes de coordinació d'ions del mateix signe; la primera en conté 6 i la segona 12. Un comportament similar s'ha observat en el CsI [Ross, *et al.* 1985]. L'anàlisi dels nombres de coordinació que tot seguit presentem sembla que reforça aquesta idea.

Els números de coordinació els hem avaluat a partir de la integral

$$N_{ab}(R) = \rho_a \int_0^R g_{ab}(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.1)$$

on es fa coincidir R amb la posició del mínim de $4\pi r^2 g_{ab}(r)$. Per tal d'analitzar les contribucions de la doble capa de coordinació d'ions del mateix signe a N_{++} i N_{--} hem fet les integrals en dues etapes: primer hem integrat fins a la primera capa d'ions iguals, és a dir, des de 0 fins a la posició del *shoulder* (r_{shoulder}) de l'expressió $4\pi r^2 g_{ab}(r)$; i després hem integrat des de zero fins al final de la segona capa, és a dir, fins a la posició del mínim ($r_{\text{mínim}}$) de $4\pi r^2 g_{ab}(r)$. Els resultats els presentem a la taula 4.4.

	TlCl	TlBr	TlI
$N_{++}(r_{\text{shoulder}})$	7.8	8.0	6.9
$(r_{\text{mínim}})$	17.0	16.9	17.8
$N_{+-}(r_{\text{mínim}})$	6.3	6.4	6.3
$N_{--}(r_{\text{shoulder}})$	9.2	8.8	8.8
$(r_{\text{mínim}})$	16.5	16.7	16.8

Taula 4.4: N_{ab} : número de coordinació calculat integrant fins a la posició del mínim de la funció $4\pi r^2 g_{ab}(r)$.

Els números de coordinació entre espècies iguals obtinguts integrant fins a $r_{\text{mínim}}$ es troben al voltant de 17. A més a més, els números de coordinació que es troben integrant fins a r_{shoulder} i fins a $r_{\text{mínim}}$, indiquen l'existència de dues capes de coordinació d'ions del mateix signe consecutives que contenen al voltant de 9 i 10 ions respectivament. Aquesta ordenació recorda la doble capa de coordinació d'ions del mateix signe del CsCl (amb 6+12 ions) amb la diferència que alguns ions de la segona capa han passat a la primera.

Pel que fa al número de coordinació entre ions diferents N_{+-} , es disposa de dades experimentals obtingudes per Satow *et al.* a partir de dades de difracció de neutrons. Satow obté $N_{+-} \approx 6$, i conclou que els TlX presenten una estructura local similar a la del NaCl fos. Per altra banda els nostres resultats de simulació ens indiquen que N_{+-} es troba entre 6 i 6.5.

Des del nostre punt de vista, la presència de *shoulders* en les funcions de distribució radial entre ions iguals i l'estudi que hem fet dels nombres de coordinació, ens fa posar en dubte l'afirmació de Satow que els TlX presenten una estructura semblant a la del NaCl. Tenint en compte que en les simulacions de diferents sals foses sempre hem constatat que N_{+-} es redueix sensiblement respecte al valor que presenten les sals a la fase cristal·lina, mentre que N_{++} i N_{--} augmenten, ens decantem a pensar que en els TlX estem davant d'una estructura més propera a la del CsCl ($N_{+-} = 8$ i $N_{++} = N_{--} = 18$) que no pas a la del NaCl ($N_{+-} = 6$ i $N_{++} = N_{--} = 12$).

A la figura 4.4 mostrem els factors d'estructura que hem obtingut per als TlX. Tal i com era d'esperar després d'observar les funcions de distribució radials, no s'aprecien gaires diferències entre $S_{++}(k)$ i $S_{--}(k)$. El que sí que hem de remarcar és la presència d'un segon pic a la dreta del pic principal de $S_{++}(k)$ i d'un *shoulder* al costat del pic de $S_{--}(k)$. Aquests es produeixen aproximadament a 2 \AA^{-1} , la mateixa k que el primer màxim de $S_{+-}(k)$, i pensem que estan relacionats amb la doble capa de coordinació d'ions del mateix signe.

En els factors d'estructura de Bathia-Thornton crida l'atenció l'estructura bastant marcada de $S_{NN}(k)$ quan es compara amb la d'un halur alcalí, amb un primer pic en el mateix nombre d'ona que el segon pic o *shoulder* al que ens referíem en el paràgraf anterior, i un segon pic, no tant clar, situat entre els dos primers pics de S_{ZZ} . Això és conseqüència que els TlX mantenen localment l'estructura del CsCl.

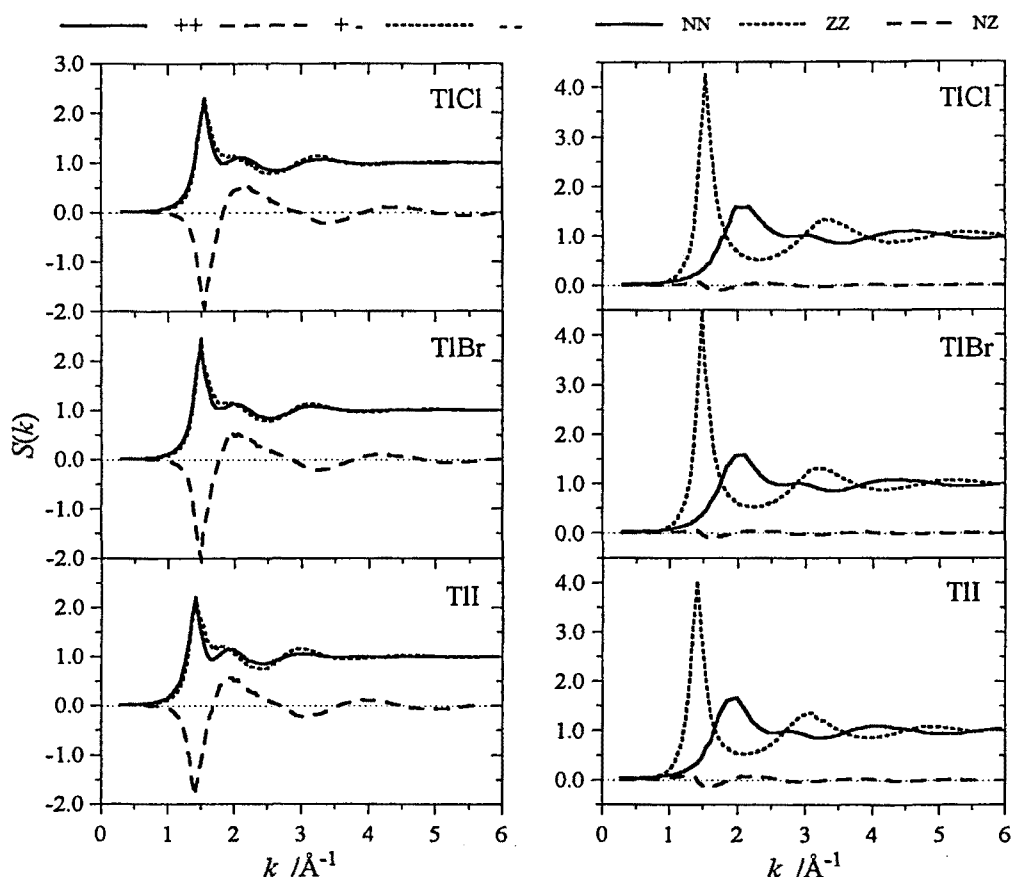


Fig. 4.4: A l'esquerra els factors d'estructura d'Ashcroft-Langreth, i a la dreta els de Bathia-Thornton per al TlCl, TlBr i TlI.

En el TlCl i el TlBr $S_{NN}(k)$ és pràcticament idèntic al factor d'estructura total, $S_T(k)$, la qual cosa és lògica donat que en aquests sistemes les longituds de *scattering* de cations i anions són molt semblants. Per tant, el primer màxim del factor d'estructura total reflecteix una ordenació topològica de curt abast que, tenint en compte el que hem dit en els paràgrafs anteriors, és una reminiscència de l'estructura de CsCl que tenen abans de fondre.

Igual que en totes les sals fosos estudiades, $S_{ZZ}(k)$ presenta un primer pic molt afilat i, en aquests sistemes en particular, un segon màxim bastant clar. En el TlI la posició del pic principal de $S_{ZZ}(k)$ coincideix amb la del *shoulder* que apareix a l'esquerra del pic principal de $S_T(k)$ (veure figura 4.5); per això aquest últim l'atribuïm a una ordenació d'abast mitjà d'origen coulombià.

En les tres sals, la correlació entre les fluctuacions de la densitat de càrregues i de partícules, $S_{NZ}(k)$, és diferent de zero però no tan important com en els halurs de metalls nobles, la qual cosa concorda amb el fet que l'asimetria entre cations i anions no és tan exagerada.

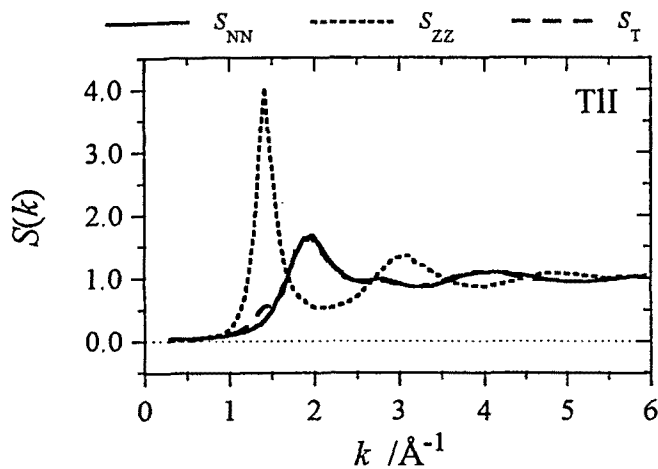


Fig. 4.5: Comparació dels factors d'estructura $S_{NN}(k)$ i $S_{ZZ}(k)$ amb el factor d'estructura total $S_T(k)$, per al TlI.

4.4 Dinàmica dels halurs de tal·li fosos

4.4.1 Autodifusió i conductivitat iònica

A la taula 4.5 presentem els coeficients d'autodifusió i la conductivitat iònica calculats a partir de la MD. Els resultats obtinguts indiquen que els coeficients d'autodifusió de cations i anions són bastant semblants $D_+/D_- = 1.1$. En tots els casos els cations (els ions més petits) tenen una difusivitat una mica superior a la dels anions.

	TlCl	TlBr	TlI
$D_+^s / 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	2.3	2.1	1.9
$D_-^s / 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	2.1	1.9	1.7
$\sigma / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	1.2 (1.52)	1.0 (1.07)	0.6 (0.64)
Δ	0.19	0.27	0.24

Taula 4.5: Coeficients d'autodifusió i conductivitat iònica calculats a partir de la DM. Entre parèntesis, dades experimentals de Janz (1968).

A la figura 4.6 presentem els desplaçaments quadràtics mitjans els quals, a temps prou grans, també posen de relleu la petita diferència dels coeficients d'autodifusió. En aquesta figura s'observa molt clarament la transició del règim de partícula lliure (FPR) al règim hidrodinàmic (HDR) que ja hem observat en els AgX. En el FPR el desplaçament quadràtic mitjà de les partícules lleugeres (en aquest cas els anions) és superior al de les pesants (veure equació 1.7), mentre que en el HDR el desplaçament quadràtic mitjà de les partícules de mida inferior (en aquest cas els cations) és superior al de les més grans. Per aquest motiu, Q_-^2 va per sobre de Q_+^2 a temps petits, després es creuen, i a temps grans va per sota.

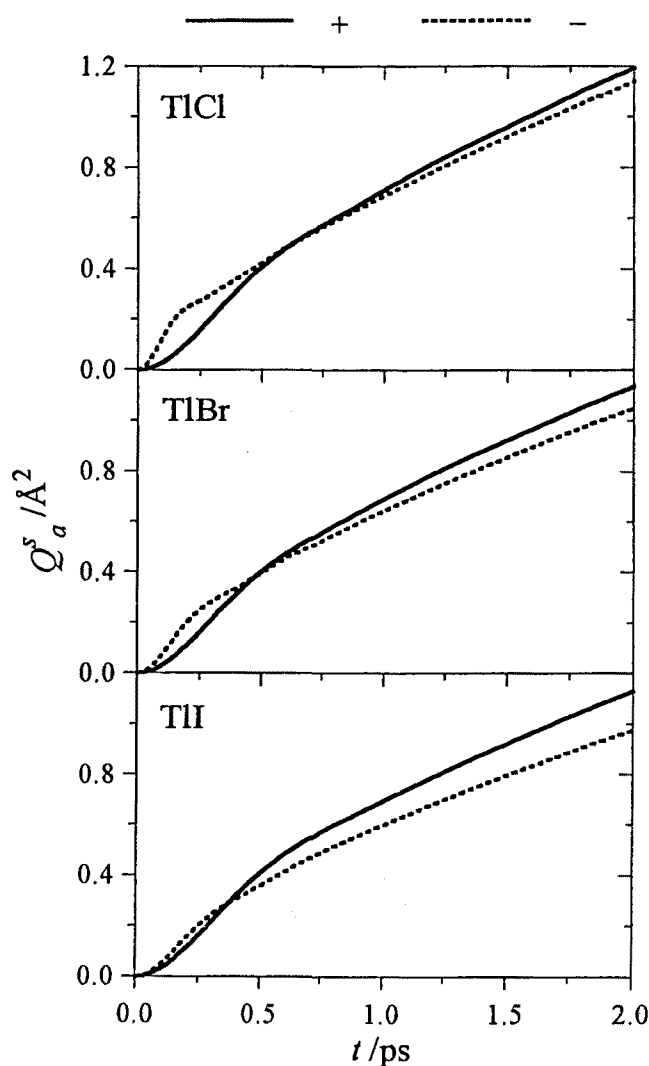


Fig. 4.6: Desplaçaments quadràtics mitjans dels TlX.

La conductivitat iònica l'hem calculat considerant la càrrega completa dels ions ($z=1$). En les tres sals σ és una mica inferior al valor experimental, tot i que el nivell d'acord en el TlBr i TlI és molt bo. Els càlculs fets considerant la càrrega efectiva són més d'un 50% inferiors als experimentals, la qual cosa ens referma en el que ja hem dit en capítols anteriors: quan l'ió es mou a l'interior del

líquid ho fa amb tota la seva càrrega.

En tots els casos els valors de Δ obtinguts són positius. Aquest fet contrasta amb els valors calculats en els halurs de metalls nobles, que són sempre negatius. Cal, però, prendre's els valors de Δ amb una certa precaució, perquè són equivalents a la integral de $\delta(t)$, que és una funció que oscil·la al voltant de zero. De fet, nosaltres calculem Δ a partir de l'expressió $\Delta = 1 - \sigma / \sigma_{NE}$, on el quocient entre la conductivitat iònica calculada i l'obtinguda amb l'aproximació de Nernst-Einstein és molt proper a la unitat. Per aquest motiu volem insistir en la idea que la magnitud rellevant és la funció $\delta(t)$, que estudiarem en el proper subapartat, més que no pas Δ .

4.4.2 Funcions de correlació de velocitats

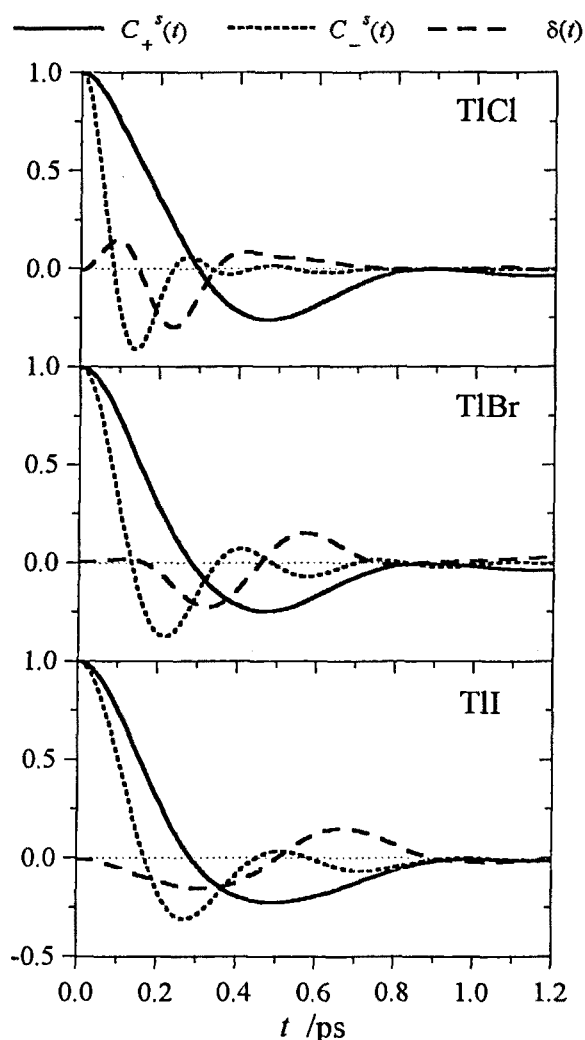


Fig. 4.7 : Funcions de correlació de velocitats dels TlX.

Les funcions d'autocorrelació de velocitats (facv) dels halurs de tal·li reflecteixen un comportament bastant semblant a les dels halurs alcalins (figura 4.7). La facv dels ions lleugers (anions) decau més ràpid i presenta un *backscattering* més pronunciat que la dels pesants.

A la taula 4.6 presentem les contribucions K_{aa} i K_{ab} a la força quadràtica mitjana, $\langle F^2 \rangle_a$, que actua sobre un ió de l'espècie a (veure equacions de la 3.1 a la 3.3), i les comparem amb les d'altres sals. De nou hem de subratllar que en els TlX la correlació entre els quocients K_+/K_- i d_+/d_- és molt bona.

Els valors del quocient K_{++}/K_{+-} indiquen que en els TlX els cations no es veuen pràcticament afectats pels cations veïns. En canvi, K_{--}/K_{+-} indica que els anions estan lleugerament afectats pels anions veïns, més que en el KCl, però no tant com en els AgX, i molt menys que en el CuCl.

	m_+/m_-	K_{++}/K_{+-}	K_{--}/K_{+-}	K_+/K_-	d_+/d_-
KCl	1.1	0.0434	0.0542	1.0	1.0
TlCl	5.8	0.0544	0.2276	0.9	0.9
TlBr	2.6	0.0844	0.2642	0.9	0.9
TlI	1.6	0.0619	0.3748	0.8	0.7
AgCl	3.0	0.0067	0.6270	0.6	0.7
AgBr	1.4	0.0070	0.6316	0.6	0.7
CuCl	1.8	0.0001	1.0442	0.5	0.5

Taula 4.6: Quocient de masses iòniques m_+/m_- , contribucions a la força mitjana que actua sobre els ions de l'espècie a dels ions de la mateixa espècie respecte als ions de l'espècie de signe contrari K_{aa}/K_{ab} , quocient de les forces quadràtiques mitjanes K_+/K_- , i quocient de distàncies entre ions iguals més propers d_+/d_- (d_a és la distància més petita en que $g_{aa}(r) \neq 0$).

En els tres halurs de tal·li es compleix que $m_+/m_- > d_+/d_-$ i per tant la predicció feta a 3.5.2 es torna a confirmar, ja que $C_-^f(t)$ decau més ràpid i presenta més *backscattering* que $C_+^f(t)$. A més a més, aquest comportament s'accentua a mesura que els anions esdevenen més lleugers. Quan es compara $C_-^f(t)$ del TlCl amb la del TlI s'observa que la primera decau més ràpid i té un *backscattering* més profund. Com que en els TlX m_+/m_- és bastant més gran que $d_+/d_- \sim 1$, pensem que en aquests sistemes dominen els efectes de la massa i els ions lleugers realitzen un moviment vibratori dins de la capa d'ions de signe contrari més pesats que temporalment els envolta. Aquesta imatge és la mateixa que la proposada per explicar el moviment dels ions en els halurs alcalins.

Pel que fa a la funció de correlació $\delta(t)$, que indica correlacions creuades entre ions d'espècies diferents (figura 4.7), en els TIX s'observen diverses tendències. En el TlCl $\delta(t)$ és inicialment positiva (com en els halurs de coure i plata), en canvi, en el TlI és inicialment negativa (com en els halurs alcalins). D'altra banda, en les tres sals, l'àrea de la funció $\delta(t)$ per sota de l'eix d'abscisses és més gran que la que hi ha per sobre i per això $\Delta > 0$.

A la figura 4.8 comparem la forma de $\delta(t)$ de diferents sals 1:1 foses. Trullàs i Padró (1997) van mostrar que en una sal fosa simple, la tendència inicial de $\delta(t)$ a decaure es deu a l'efecte de la càrrega del sistema. En canvi, en sals poc simètriques com els halurs de coure la diferència de mida dels ions juga un paper contrari al de la càrrega, i provoca que $\delta(t)$ comenci creixent fins a un màxim. Un altre efecte a considerar és el del quocient de masses dels ions. En aquest sentit, els mateixos autors van veure que, en bàrreges no coulombianes, a mesura que augmenta la diferència de massa entre les partícules, l'amplitud d'oscil·lació de $\delta(t)$ augmenta [Trullàs i Padró, 1994].

A la figura 4.8 es posen de manifest les diferents tendències explicades en el paràgraf anterior. En el cas concret dels TIX, on la diferència de mida dels ions no és gaire important ($\sigma_+/\sigma_- \approx 0.7$), sembla com si la diferència del comportament inicial del TlI i el TlCl fos deguda a un efecte de la diferència de masses. Recordem que en el TlI $m_+/m_- \approx 1.6$, mentre que en el TlCl el quocient de masses és molt superior $m_+/m_- \approx 5.7$.

A la figura 4.8 també hem inclòs els valors de Δ , que indiquen la desviació de la conductivitat de l'aproximació de Nernst-Einstein. En relació a aquest paràmetre observem que mentre que en els halurs de metalls nobles $\Delta < 0$, en els TIX $\Delta > 0$, com en els halurs alcalins.

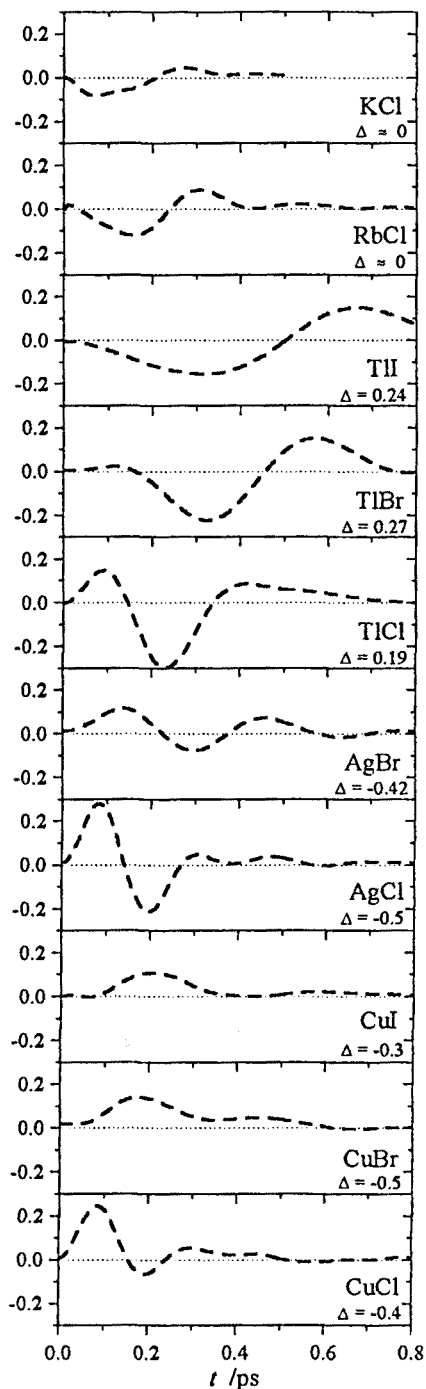


Fig. 4.8: $\delta(t)$ per a diferents sals 1:1 foses.

Part II

Fluctuacions de densitat i corrents en sals 1:1 foses

Capítol 5

Descripció espàcio-temporal del procés d'autodifusió en sals 1:1 foses

En els capítols anteriors hem estudiat la dinàmica individual dels ions mitjançant les funcions d'autocorrelació de velocitats *self* i els desplaçaments quadràtics mitjans. D'una forma més general, la dinàmica individual de les partícules d'un líquid es descriu amb la funció de van-Hove *self*, $G_a^s(\vec{r}, t)$, la seva transformada de Fourier espacial, $F_a^s(\vec{k}, t)$, anomenada funció de *scattering* intermèdia *self*, i el seu espectre, $S_a^s(\vec{k}, \omega)$, conegut com factor d'estructura dinàmic *self*.

A diferència de les funcions d'autocorrelació de velocitats que no poden ser mesurades experimentalment d'una forma directa, les $S_a^s(\vec{k}, \omega)$ es poden mesurar mitjançant la difracció incoherent de neutrons. És important destacar que els factors d'estructura obtinguts en els experiments de *scattering* es troben en una regió de freqüències i nombres d'ona que també es poden calcular a partir de la dinàmica molecular.

La majoria d'estudis d'aquestes funcions corresponen a líquids monocomponents. Alguns dels resultats obtinguts en líquids monoatòmics i en metalls líquids es troben recollits en els llibres de

Boon i Yip (1980) i de Balucani i Zoppi (1994), respectivament. No tenim coneixement d'estudis fets en sals foses.

En aquest capítol fem un estudi MD d'aquestes propietats en quatre sals foses, dos halurs alcalins (KCl i RbCl) que hem modelat amb potencials BMH-FT, i dos halurs de metalls nobles que abans de fondre presenten una fase superiònica (CuCl i CuI) modelats amb potencials VR. Les temperatures i densitats a les que hem realitzat les simulacions són les que es recullen a la taula 1.6. Les posicions i les velocitats dels ions les hem calculat amb l'algorisme d'integració de Beeman, amb un pas de temps de $\Delta t = 5 \cdot 10^{-15}$ s. Per tal de contabilitzar les interaccions coulombianes de llarg abast hem utilitzat el mètode d'Ewald.

L'estructura del capítol és la següent. En el primer apartat fem una descripció de les propietats generals de $G_a^s(\vec{r}, t)$, $F_a^s(\vec{k}, t)$ i $S_a^s(\vec{k}, \omega)$. En el segon presentem el model de partícula lliure i de partícula difusiva. En el tercer fem un estudi de l'autodifusió en el KCl, RbCl, CuCl i CuI. A l'últim apartat comparem els factors d'estructura dinàmics *self* del CuCl obtinguts a les simulacions amb resultats d'experiments de difracció de neutrons.

5.1 Característiques generals de les correlacions espàcio-temporals *self*

5.1.1 Funció de van-Hove *self*

La funció de van-Hove *self* es defineix com

$$G_a^s(\vec{r}, t) = \langle \rho_{ia}^s(\vec{r}, t) \rho_{ia}^s(\vec{0}, 0) \rangle = \frac{1}{N_a} \langle \sum_{i_a} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_{i_a}(t) - \vec{r}_{i_a}(0))) \rangle \quad (5.1)$$

on

$$\rho_{ia}^s(\vec{r}, t) = \delta[\vec{r} - \vec{r}_{i_a}(t)] \quad (5.2)$$

Aquesta funció d'autocorrelació es pot interpretar físicament com la funció de distribució de probabilitat de trobar, en la posició \vec{r} i en l'instant de temps t , una partícula que havia estat a l'origen de coordenades a $t = 0$ [van-Hove, 1954]. Conceptualment podem marcar una partícula d'un fluid imaginant que està localitzada a l'origen de coordenades a l'instant $t = 0$ i seguir el seu

moviment quan es desplaça. Com que cada una de les partícules de l'espècie α és dinàmicament equivalent, $G_a^s(\vec{r}, t)$ es pot calcular fent el promig sobre totes les partícules d'aquesta espècie.

A l'instant $t = 0$, la partícula marcada està localitzada a l'origen de coordenades i, per tant, $G_a^s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$. A mesura que transcorre el temps la partícula s'allunya de la posició inicial, la probabilitat que estigui en la seva posició inicial disminueix i, en canvi, la probabilitat que es trobi a distàncies més grans augmenta.

La distribució espacial de $G_a^s(\vec{r}, t)$ en diferents instants s'il·lustra a la figura 5.1.

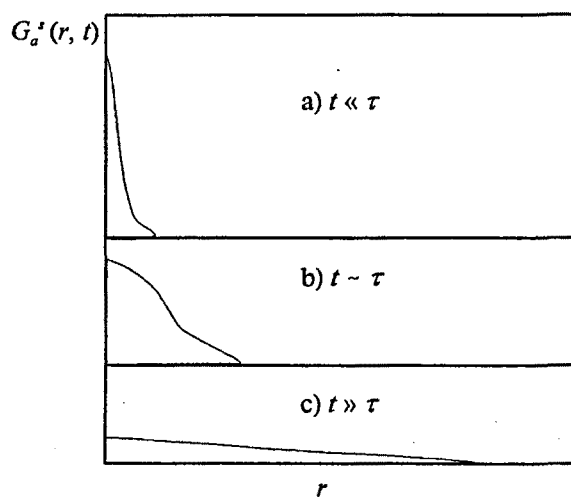


Fig. 5.1: Comportament esquemàtic de la funció de van-Hove *self* en diferents escales temporals.

Per a $t \ll \tau = \Omega_a^{-1}$ (Ω_a és la freqüència d'Einstein), la partícula no ha pogut avançar grans distàncies i $G_a^s(\vec{r}, t)$ només s'ha eixamplat lleugerament respecte a la distribució inicial $G_a^s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$. Els processos que tenen lloc en aquesta escala temporal impliquen distàncies petites i corresponen al règim de partícula lliure (FPR).

Per a $t \gg \tau$, la partícula s'ha difós per tot el fluid i es pot trobar a qualsevol lloc de manera que $G_a^s(\vec{r}, t)$ tendeix a ser molt plana i pràcticament nul·la. Els processos que impliquen temps i distàncies grans corresponen al règim difusiu, també anomenat hidrodinàmic (HDR).

Per a $t \approx \tau$, el moviment de la partícula és molt sensible a les interaccions amb les partícules que l'envolten i aleshores el comportament de $G_a^s(\vec{r}, t)$ no té una interpretació física senzilla. Els processos que tenen lloc en aquestes escales impliquen distàncies de l'ordre de $r \approx k_{\max}^{-1}$, on k_{\max} és el nombre d'ona del màxim principal del factor d'estructura estàtic. Aquests processos

corresponen al règim de dinàmica molecular (MDR) i són els que es poden estudiar mitjançant les simulacions MD.

Malgrat que la descripció espàcio-temporal de la dinàmica individual dels ions ve donada directament per $G_a^s(\vec{r}, t)$, s'acostuma a estudiar a través de les seves components a l'espai recíproc $F_a^s(\vec{k}, t)$, i de l'espectre de freqüències d'aquestes, $S_a^s(\vec{k}, \omega)$.

5.1.2 Funció de *scattering* intermèdia *self*

La transformada de Fourier espacial de $G_a^s(\vec{r}, t)$ es coneix amb el nom de funció de *scattering* intermèdia *self*, $F_a^s(\vec{k}, t)$. Tal i com es veu a l'apèndix E, $F_a^s(\vec{k}, t)$ és igual a la correlació temporal entre les components a l'espai recíproc de la densitat local d'una partícula.

$$F_a^s(\vec{k}, t) = \langle \rho_{ia}^s(\vec{k}, t) \rho_{ia}^s(-\vec{k}, 0) \rangle = \frac{1}{N_a} \langle \sum_{i_a} \exp[-i k d_{i_a}(t)] \rangle \quad (5.3)$$

on

$$d_{i_a}(t) = \hat{k} (\vec{r}_{i_a}(t) - \vec{r}_{i_a}(0)) \quad (5.4)$$

és el desplaçament de la partícula i de l'espècie α després d'un temps t en la direcció del vector unitari \hat{k} . Com que a $t = 0$ la partícula està localitzada a l'origen de coordenades $F_a^s(k, 0) = 1$. D'altra banda a $k = 0$, $F_a^s(k=0, t) = 1$ per a qualsevol valor de t .

$F_a^s(\vec{k}, t)$ es pot calcular al llarg de les simulacions MD. Com que es tracta d'una funció d'autocorrelació, és real i parella. Per aquest motiu només calculem la part real.

$$F_a^s(k, t) = \frac{1}{N_a} \langle \sum_{i_a} \cos[k d_{i_a}(t)] \rangle \quad (5.5)$$

A més a més, com que el sistema és isòtrop fem la mitjana de totes les funcions calculades per a diferents vectors \vec{k} amb el mateix mòdul.

El comportament de $F_a^s(k, t)$ es pot deduir a partir de la figura 5.1. En un determinat instant de temps t_n , un perfil de $G_a^s(r, t_n)$ estret implica que la seva transformada espacial $F_a^s(k, t_n)$ sigui ampla, i viceversa. Aquest comportament s'il·lustra a la figura 5.2.

Per tant, l'evolució temporal de $F_a^s(k, t)$ per a un determinat nombre d'ona k_n , $F_a^s(k_n, t)$, implica assignar el valor $F_a^s(k_n, t_n)$ per a cada t_n , és a dir, els punts de la corresponent línia vertical traçada a la figura 5.2. En aquesta gràfica es veu com la disminució d'aquest valor a mesura que passa el temps és més ràpida conforme k augmenta; el mateix s'il·lustra a la figura 5.3.

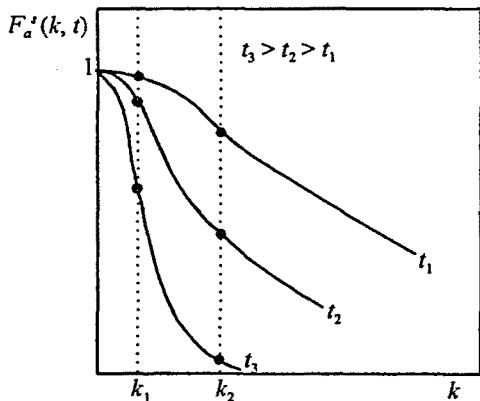


Fig. 5.2: Dependència en k de la funció de *scattering* intermèdia *self* en diferents instants de temps.

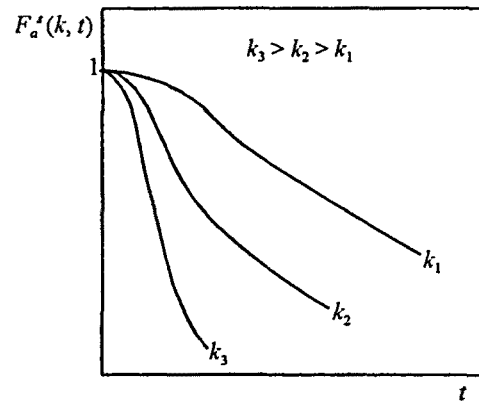


Fig. 5.3: Dependència temporal de la funció de *scattering* intermèdia *self* per a diferents nombres d'ona.

Així doncs, $F_a^s(k, t)$ és una funció que decau monòtonament a mesura que passa el temps, amb un temps de relaxació més gran quan més petit és k .

5.1.3 Factor d'estructura dinàmic *self*

L'espectre de $F_a^s(k, t)$ es coneix amb el nom de factor d'estructura dinàmic *self*, $S_a^s(k, \omega)$, i està directament relacionat amb la secció eficaç de *scattering* incoherent de neutrons. Com que es tracta d'una funció real i parella la calculem fent la integral següent

$$S_a^s(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} F_a^s(k, t) \cos(\omega t) dt \quad (5.6)$$

Com que $S_a^s(k, \omega)$ és la transformada de Fourier temporal de $F_a^s(k, t)$, un decaïment més ràpid de $F_a^s(k, t)$ dona una distribució espectral $S_a^s(k, \omega)$ més ampla i viceversa. El valor inicial del factor d'estructura dinàmic *self* per a un determinat nombre d'ona, $S_a^s(k, 0)$, no és res més que l'àrea que tanca la corba $F_a^s(k, t)$. Així doncs, per a nombres d'ona petits $S_a^s(k, \omega)$ té un valor inicial elevat i un decaïment ràpid, i a mesura que k augmenta, el valor inicial disminueix i el decaïment s'alenteix.

En relació als diferents règims dinàmics, hem vist que en el FPR $G_a^s(\vec{r}, t)$ s'extén sobre distàncies

i temps petits, i en conseqüència $S_a^s(k, \omega)$ té associats nombres d'ona grans i freqüències elevades ($k \gg k_{\max}$ i $\omega \gg \Omega_a$). Per altra banda, en el HDR, $G_a^s(\vec{r}, t)$ s'extén sobre distàncies i temps grans i, per tant, $S_a^s(k, \omega)$ té associats nombres d'ona i freqüències petites ($k \ll k_{\max}$ i $\omega \ll \Omega_a$). En el MDR el rang de distàncies i temps són comparables amb k_{\max}^{-1} i Ω_a^{-1} , respectivament.

5.2 Models de partícula lliure i de partícula difusiva

Les simulacions de dinàmica molecular permeten estudiar aquells processos que tenen lloc en el MDR. Abans, però, d'analitzar els resultats de dinàmica molecular, i amb la finalitat de facilitar la seva interpretació, primer presentarem dos models ideals per als quals es poden obtenir resultats analítics de $G_a^s(r, t)$, $F_a^s(k, t)$ i $S_a^s(k, \omega)$. Aquests models són el de partícula lliure i el de partícula difusiva, i estan pensats per descriure aquestes funcions en el FPR i HDR respectivament.

Els resultats d'aquests dos models els hem comparat amb els de MD obtinguts en una sal com el KCl que s'apropa molt al model de sal fosa simple. En aquesta sal, la simetria entre els ions positius i els negatius $m_+ \approx m_-$ i $\phi_{++} \approx \phi_{--}$ implica que $F_+^s \approx F_-^s$ i $S_+^s \approx S_-^s$. Per aquest motiu únicament presentem les corbes dels positius.

5.2.1 Model de partícula lliure

En el **model de partícula lliure** es considera que cada una de les partícules del sistema es mou amb velocitat constant i que la distribució de velocitats és la de Maxwell-Boltzman. Aleshores es demostra [Hansen-McDonald, 1986; Balucani-Zoppi, 1994] que $G_a^s(r, t)$ és una gaussiana en r ,

$$G_a^s(r, t) = (2 \pi u_0^2 t^2)^{-3/2} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{r^2}{u_0^2 t^2} \right) \quad (5.7)$$

on u_0 és la velocitat tèrmica

$$u_0^2 = \frac{k_B T}{m_a} \quad (5.8)$$

$F_a^s(k, t)$ és una gaussiana en k i t ,

$$F_a^s(k, t) = \exp(-1/2 u_{0_a}^2 k^2 t^2) \quad (5.9)$$

amb una amplada temporal a mitja alçada inversament proporcional al nombre d'ona k ,

$$\Delta t_a(k) = \frac{\sqrt{2 \ln 2}}{u_{0_a}} \frac{1}{k} \quad (5.10)$$

i $S_a^s(k, \omega)$ és una gaussiana en ω ,

$$S_a^s(k, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2 \pi u_{0_a}^2 k^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\omega^2}{u_{0_a}^2 k^2}\right) \quad (5.11)$$

amb una amplada a mitja alçada directament proporcional al nombre d'ona

$$\Delta \omega_a(k) = \sqrt{2 \ln 2} u_{0_a} k \quad (5.12)$$

Quan en aquest treball diem que estem prop del límit de partícula lliure, ens referim a que considerem valors de k elevats, per als quals $S_{zz}(k)$ ja tendeix a $S_{zz}(k \rightarrow \infty) = 1$. De fet ens trobem a la zona de transició entre el règim de dinàmica molecular i el règim de partícula lliure, i per aquest motiu aquesta zona l'anomenarem **MDR-FPR**. A la figura 5.4 comparem els resultats obtinguts a la simulació per a un valor de k en el MDR-FPR amb el model de partícula lliure i veiem que l'acord és bastant bo.

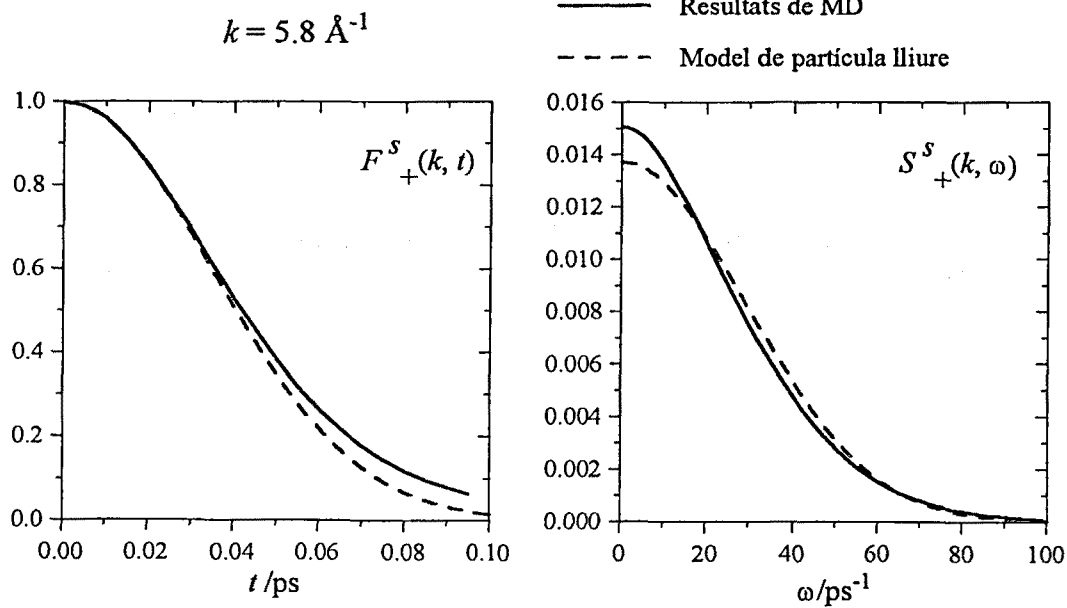


Fig. 5.4: Comparació dels resultats obtinguts en dinàmica molecular i els del model de partícula lliure per al KCl a 1173 K. A mà esquerra es presenten les funcions de *scattering* intermèdies *self* i a mà dreta els factors d'estructura dinàmics *self* (ambdues per als ions positius).

5.2.2 Model de partícula difusiva

En el **model de partícula difusiva** es considera que cada partícula es comporta com si únicament experimentés un moviment difusiu. Aleshores, es demostra [Hansen-McDonald, 1986] que

$$G_a^s(r, t) = (4 \pi D_a^s t)^{-3/2} \exp[-r^2 / (2 D_a^s t)] \quad (5.13)$$

on D_a^s és el coeficient d'autodifusió. $F_a^s(k, t)$ és una gaussiana en k que decau exponencialment amb t ,

$$F_a^s(k, t) = \exp(-D_a^s k^2 t) \quad (5.14)$$

amb una amplada temporal a mitja alçada inversament proporcional a k^2 ,

$$\Delta t_a(k) = \frac{\ln 2}{D_a^s} \frac{1}{k^2} \quad (5.15)$$

i $S_a^s(k, \omega)$ és una lorentziana centrada a $\omega = 0$,

$$S_a^s(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D_a^s k^2}{\omega^2 + (D_a^s k^2)^2} \quad (5.16)$$

amb una amplada a mitja alçada directament proporcional a k^2

$$\Delta \omega_a(k) = D_a^s k^2 \quad (5.17)$$

Quan en aquest treball diem que estem prop del límit hidrodinàmic, ens referim a que considerem valors de k petits, per als quals $S_{zz}(k)$ té valors molt petits, propers a $S_{zz}(k \rightarrow 0)$. Aquests nombres d'ona es troben en la zona de transició entre el règim hidrodinàmic i el de dinàmica molecular que anomenarem **HDR- MDR**. A la figura 5.5 comparem els resultats obtinguts a la simulació per a un valor de k en el HDR-MDR amb el model de partícula difusiva, en aquest cas també constatem que l'acord és bastant bo.

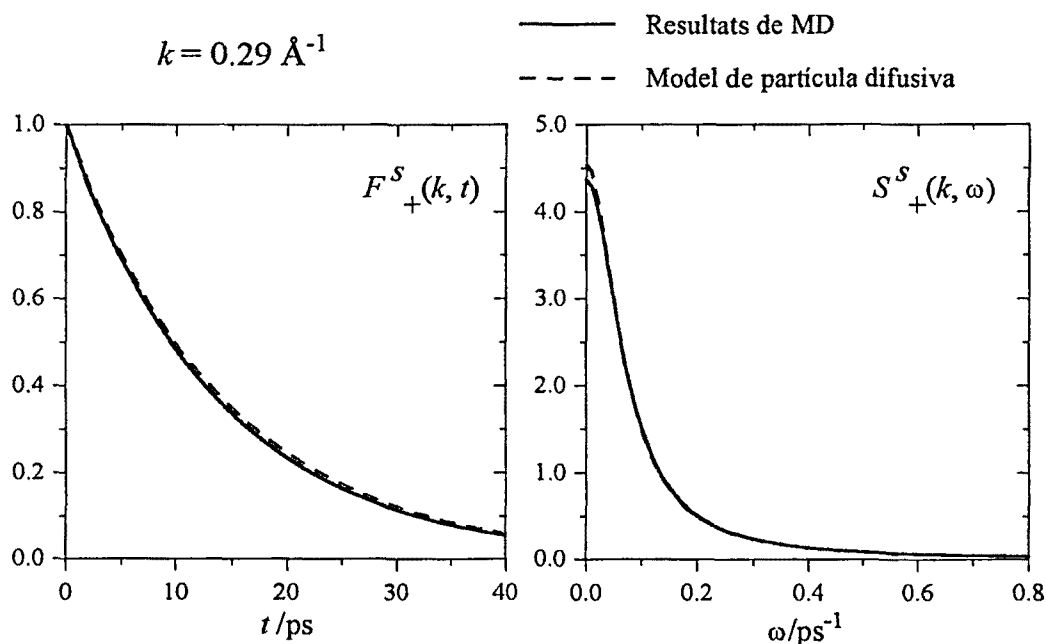


Fig. 5.5: Comparació dels resultats obtinguts en dinàmica molecular i el model de partícula difusiva per al KCl a 1173 K. A mà esquerra es presenten les funcions de *scattering* intermèdies *self* i a mà dreta els factors d'estructura dinàmics *self* (ambdues per als ions positius).

Quan es comparen les gràfiques 5.4 i 5.5 s'ha d'anar en compte amb les escales. Malgrat que en ambdós casos tant $F_+^s(k, t)$ com $S_+^s(k, \omega)$ són funcions monòtonament decreixents, prop del HDR $F_+^s(k, t)$ s'estén més enllà dels 40 ps, mentre que prop del FPR la funció es fa zero al cap de 0.2 ps. En conseqüència $S_+^s(k, \omega)$ té un valor inicial molt més elevat i decau més ràpidament prop del HDR que del FPR. Per tant, la seva amplada a mitja alçada, $\Delta\omega_+$, prop del HDR és més petita que prop del FPR.

5.3 Autodifusió en el MDR

En el règim de dinàmica molecular es produeix gradualment la transició entre l'hidrodinàmic i el de partícula lliure. A la gràfica 5.6 mostrem com canvia l'amplada a mitja alçada de $S_+^s(k, \omega)$ obtinguda a les simulacions per a diferents valors de k , i la comparem amb els models de partícula lliure i de partícula difusiva. També hem representat $S_{zz}(k)$ i indiquem el que podríem considerar com la zona MDR (zona B) i les zones de transició entre el HDR i el MDR (zona A), i entre el MDR i el FPR (zona C).

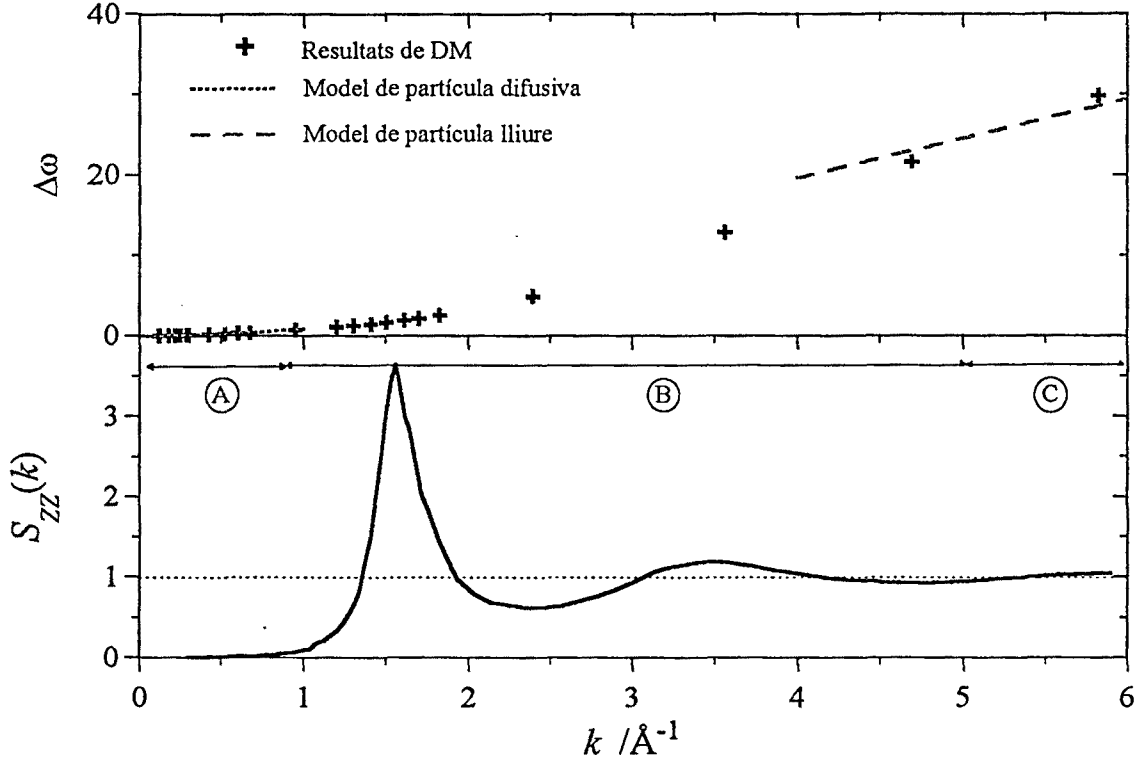


Fig. 5.6: A la gràfica superior les creus indiquen l'amplada a mitja alçada de $S_a^s(k, \omega)$ per al KCl a 1173 K, amb línia de punts s'indica la predicció del model de partícula difusiva, i amb línia discontinua la del model de partícula lliure. A la gràfica inferior es mostra $S_{zz}(k)$. La regió dels valors de k de la zona A correspon al HDR-MDR, els compresos a la B al MDR, i els de la C al MDR-FPR.

Tenint en compte que D_a^s està relacionat amb el comportament de $S_a^s(k, \omega)$ en el HDR, i que en el model de partícula difusiva $D_a^s = \Delta\omega_a(k)/k^2$, per tal de descriure el procés d'autodifusió en el MDR a partir de l'amplada a mitja alçada de $S_a^s(k, \omega)$ es defineix el següent coeficient d'autodifusió efectiu depenent de k ,

$$D_a^s(k) = \frac{\Delta\omega_a(k)}{k^2} \quad (5.18)$$

A la pràctica, però, per veure millor els canvis de $D_a^s(k)$ en el MDR, s'acostuma a presentar el seu valor normalitzat per D_a^s , això és

$$\Delta_a(k) = \frac{D_a^s(k)}{D_a^s} = \frac{\Delta\omega_a(k)}{D_a^s k^2} \quad (5.19)$$

Òbviament, en el model de partícula difusiva $\Delta_a(k) = 1$.

A continuació presentem els resultats $\Delta_a(k)$ obtinguts a les simulacions de diferents sals foses. En primer lloc estudiarem el cas del KCl.

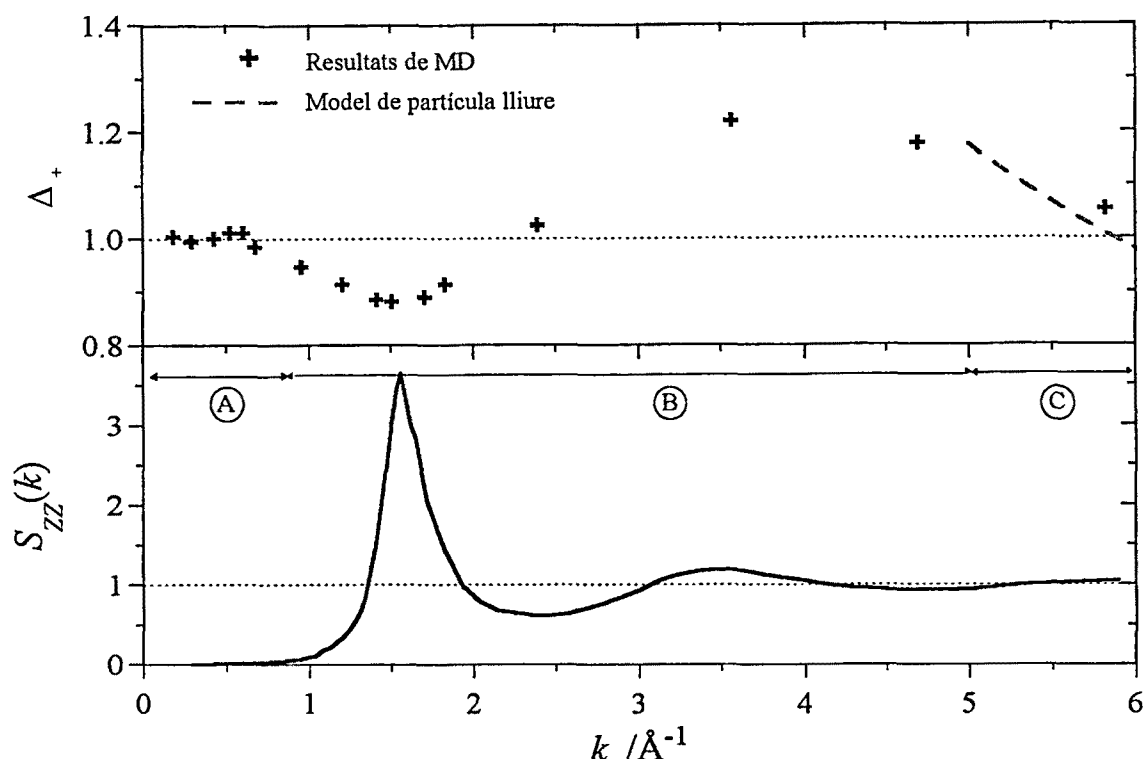


Fig. 5.7: A la gràfica superior les creus indiquen els resultats de MD de $\Delta_+(k)$ per al KCl a 1173 K. Amb línia discontinua s'indica el comportament en el model de partícula lliure. A la gràfica inferior es mostra $S_{zz}(k)$.

Tal i com era d'esperar, en el límit $k \rightarrow 0$, $\Delta_+(k) \rightarrow 1$. Quan entrem en el MDR, $\Delta_+(k)$ decreix fins a un mínim situat al voltant de $k_{\text{màx}}$. Aquest resultat s'interpreta dient que sembla com si la difusió sobre distàncies iguals a la separació mitjana entre veïns propers fos menys favorable degut a les fortes correlacions espacials entre aquests veïns [Boon i Yip, 1980]. Alguns autors [Rovere-Tosi, 1986; McGreevy, 1987] atribueixen aquest mínim a un alentiment de la difusió degut al moviment d'una caixa estructural conjuntament amb les espècies que es difonen. Un cop superat el mínim, $\Delta_+(k)$ augmenta fins a un valor màxim superior a la unitat per a finalment, en el MDR-FPR, tendir a decreixer com $1/k$ apropant-se al comportament de partícula lliure. Aquest comportament és el mateix que el que s'observa en líquids unicomponents [Levesque, *et al.* 1970].

Per tal d'estudiar el procés d'autodifusió en sals 1:1 foses, a més a més del KCl, també hem simulat el RbCl, CuCl i CuI. El RbCl és un halur alcalí, com el KCl, en el que la mida dels ions és molt semblant, però en el que les masses de les dues espècies són diferents ($m_{\text{Rb}} / m_{\text{Cl}} = 2.4$). L'estudi d'aquest sistema permet analitzar els efectes de la massa en l'autodifusió. El CuCl i el CuI són halurs de metalls nobles amb els radis iònics són molt diferents, i per tant, permeten

estudiar els efectes de la mida dels ions. En el CuCl l'ió de coure és el que té massa superior ($m_{Cu^+} / m_{Cl^-} = 1.8$); en canvi, en el CuI el coure és l'ió lleuger $m_{Cu^+} / m_{I^-} = 0.5$.

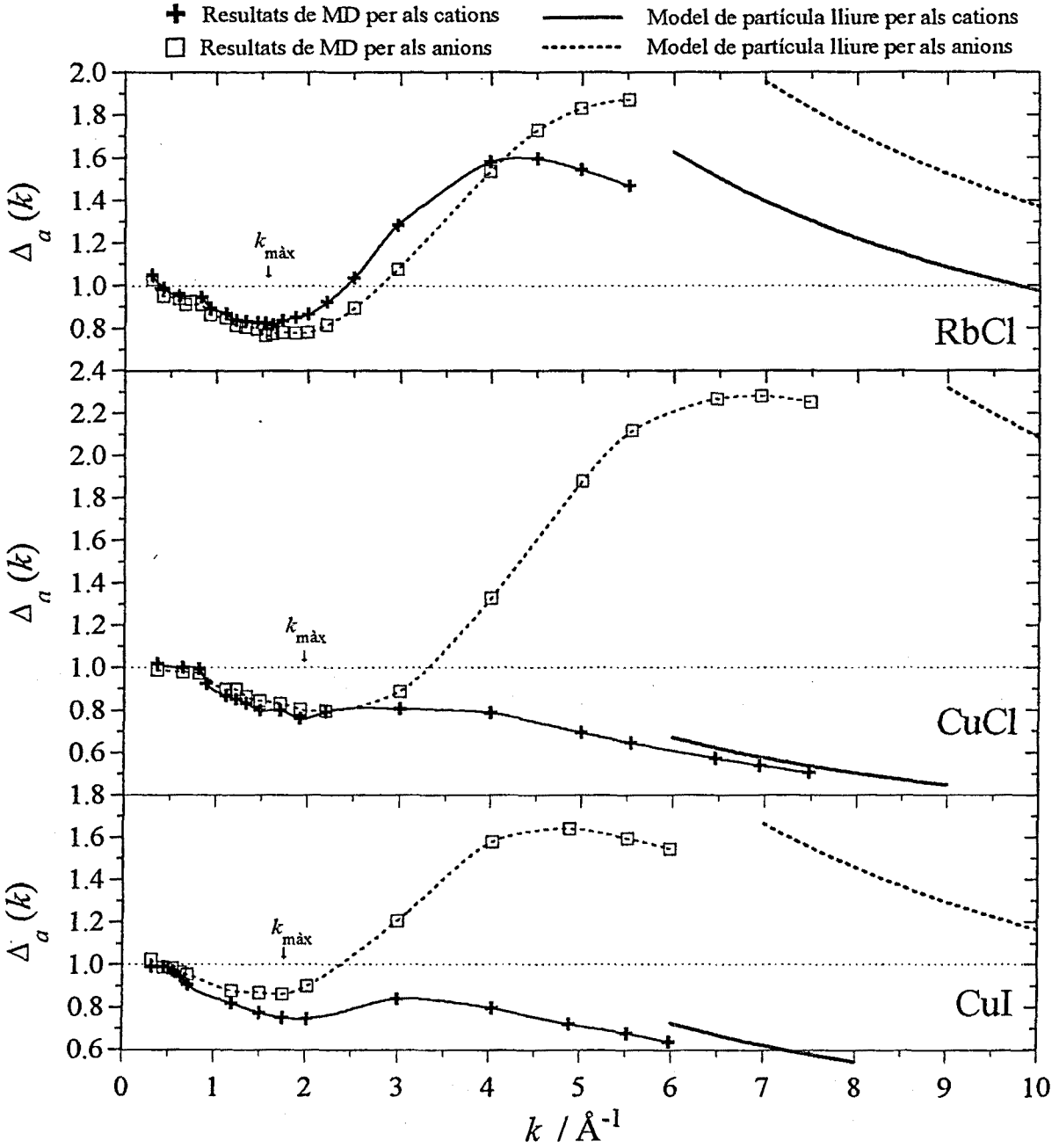


Fig. 5.8: Resultats de MD de $\Delta_a(k)$ en el RbCl (figura superior), CuCl (figura del mig) i CuI (figura inferior). Les creus corresponen als cations i els quadres als anions. A la part dreta de la gràfica es mostren les corbes corresponents al model de partícula lliure, amb línia contínua la dels cations i amb línia de punts la dels anions. $k_{\text{m\grave{a}x}}$ indica quina és la posició del pic principal dels factors d'estructura estàtics. Les creus i els quadres s'han unit amb línies contínues i de punts, respectivament, per facilitar la visualització de la funció.

En tots tres casos les corbes tenen un mínim prop de $k_{\text{m\grave{a}x}}$. Un cop superat aquest mínim es produeix una recuperació més o menys important del coeficient d'autodifusió efectiu (depenent de la sal i de l'espècie iònica considerada) per acabar tendint al règim de partícula lliure.

En el RbCl ens trobem amb unes corbes de característiques similars a la del KCl. És remarcable que el màxim de $\Delta_a(k)$ és més alt per als ions lleugers (Cl^-). Boon i Yip (1980) argumenten que l'alçada d'aquest màxim està relacionada amb el comportament oscil·latori de la funció d'autocorrelació de velocitats, la qual cosa concorda amb el fet que, en el cas del RbCl, $C_-^s(t)$ oscil·la i presenta més *backscattering* que $C_+^s(t)$. L'efecte de la massa queda reflectit en el fet que $\Delta_+(k)$ assolix el màxim per a k 's més petites i tendeix més ràpid al model de partícula lliure que $\Delta_-(k)$. Això es pot explicar considerant que en el model de partícula lliure, $\Delta_a(k)$ és

$$\Delta_a(k) = \frac{1}{D_a^s} \frac{\Delta\omega_a(k)}{k^2} = \frac{1}{D_a^s} \sqrt{2 \ln 2} \sqrt{\frac{k_B T}{m_a}} \frac{1}{k} \quad (5.20)$$

i per tant, quan els coeficients d'autodifusió d'ions positius i negatius són semblants (com és el cas del RbCl), per a una mateixa k , el valor de la funció $\Delta_a(k)$ dels ions lleugers és superior al dels ions pesants. En conseqüència és com si $\Delta_{\text{lleugers}}(k)$ anés endarrerida respecte a $\Delta_{\text{pesants}}(k)$.

Per al CuCl i el CuI, la corba $\Delta_a(k)$ dels ions grans (anions) mostra el mateix comportament que la del KCl. Observem que l'alçada del màxim de $\Delta_-(k)$ és més gran en el CuCl que en el CuI. De nou, pensem que això està relacionat amb el fet que $C_-^s(t)$ presenta un *backscattering* més important en el CuCl que en el CuI.

En relació als ions petits (cations) del CuCl i CuI, que tenen un D_a^s superior al dels anions, aquest fet també queda reflectit en $\Delta_+(k)$, que en tot moment és inferior a la unitat. És com si els anions no veiessin la gàbia de cations i, en conseqüència, l'oscil·lació de $\Delta_+(k)$ no és tan marcada. $\Delta_+(k)$ assolix el límit de partícula lliure abans, per a vectors d'ona més petits, que $\Delta_-(k)$. Aquest comportament, molt semblant al trobat en gasos unicomponents densos en els que $\Delta(k)$ decau monòtonament [Levesque *et al.* 1970], implica que els cations experimenten un moviment com el de partícula lliure en distàncies superiors que els anions.

Les característiques de $\Delta_a(k)$ del CuCl i el CuI reflecteixen el que ja hem vist anteriorment en les funcions d'autocorrelació de velocitats. En aquestes sals sembla com si coexistissin dos sistemes barrejats, l'un de baixa densitat, format pels cations, amb un comportament bàsicament difusiu, i l'altre d'alta densitat, constituït pels anions, en el que $C_a^s(t)$ presenta *backscattering*.

5.4 Factors d'estructura dinàmics *self* del CuCl: comparació amb resultats experimentals

L'any 1997 vam contactar amb Spencer Howells, del Rutherford Appleton Laboratory, que estava portant a terme experiments de *scattering* de neutrons amb CuCl líquid a 713 K, i ens va facilitar, de forma privada, els factors d'estructura dinàmics *self* del CuCl experimentals. Howells va publicar part d'aquests resultats l'any 1998 a Physica B.

Tal i com s'explica a l'apèndix E, els factors d'estructura totals obtinguts amb difracció inelàstica de neutrons es poden descompondre en dos termes, l'incoherent (relacionat amb els factors d'estructura dinàmics *self*) i el coherent,

$$S_T(k, \omega) = \frac{1}{b^2} [B_{inc}(k, \omega) + B_{coh}(k, \omega)] \quad (b^2 = \sum_a^v x_a (\bar{b}_a)^2) \quad (5.21)$$

on \bar{b}_a és la longitud de *scattering* coherent dels nuclis de l'espècie a .

Quan es treballa amb nombres d'ona petits (en el HDR-MDR) la contribució incoherent (*self*) a la secció eficaç de *scattering* és molt més important que la coherent, de forma que aquesta última és negligible davant la primera i el factor d'estructura total es pot aproximar com

$$S_T(k, \omega) \approx \frac{1}{b^2} B_{inc}(k, \omega) \approx \frac{1}{2b^2} (b_{inc+}^2 S_+^s(k, \omega) + b_{inc-}^2 S_-^s(k, \omega)) \quad (5.22)$$

Howells va fer els experiments sobre dues mostres de CuCl amb diferent composició isotòpica, una de coure i clor naturals, $^{Nat}\text{Cu } ^{Nat}\text{Cl}$, i l'altra de coure natural i l'isòtop amb número màssic 37 del clor, $^{Nat}\text{Cu } ^{37}\text{Cl}$. Les longituds de *scattering* incoherents dels tres ions utilitzats les indiquem a la taula 5.1.

	^{Nat}Cu	^{Nat}Cl	^{37}Cl
$b_{inc}^2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$	0.03537	0.4058	0.0006289

Taula 5.1: Longituds de *scattering* incoherents del Cu i el Cl [Lovesey, 1984].

Atenent als valors de les longituds de *scattering* en què $(b_{inc}^{NatCu})^2 \ll (b_{inc}^{NatCl})^2$ i $(b_{inc}^{NatCu})^2 \gg (b_{inc}^{37Cl})^2$, en la mostra de $^{Nat}\text{Cu } ^{Nat}\text{Cl}$ el factor d'estructura dinàmic total és, en gran mesura, proporcional al factor d'estructura dinàmic *self* del clor,

$$S_T(k, \omega) \approx \frac{1}{2 b^2} b_{\text{inc}}^2 \text{NatCu} S_{\text{Cl}}^s(k, \omega) \tag{5.23}$$

i en la del $\text{NatCu } ^{37}\text{Cl}$ és bàsicament proporcional al factor d'estructura dinàmic *self* del coure,

$$S_T(k, \omega) \approx \frac{1}{2 b^2} b_{\text{inc}}^2 \text{NatCu} S_{\text{Cu}}^s(k, \omega) \tag{5.24}$$

A la següent figura comparem els factors d'estructura totals obtinguts experimentalment amb els que hem calculat fent dinàmica molecular.

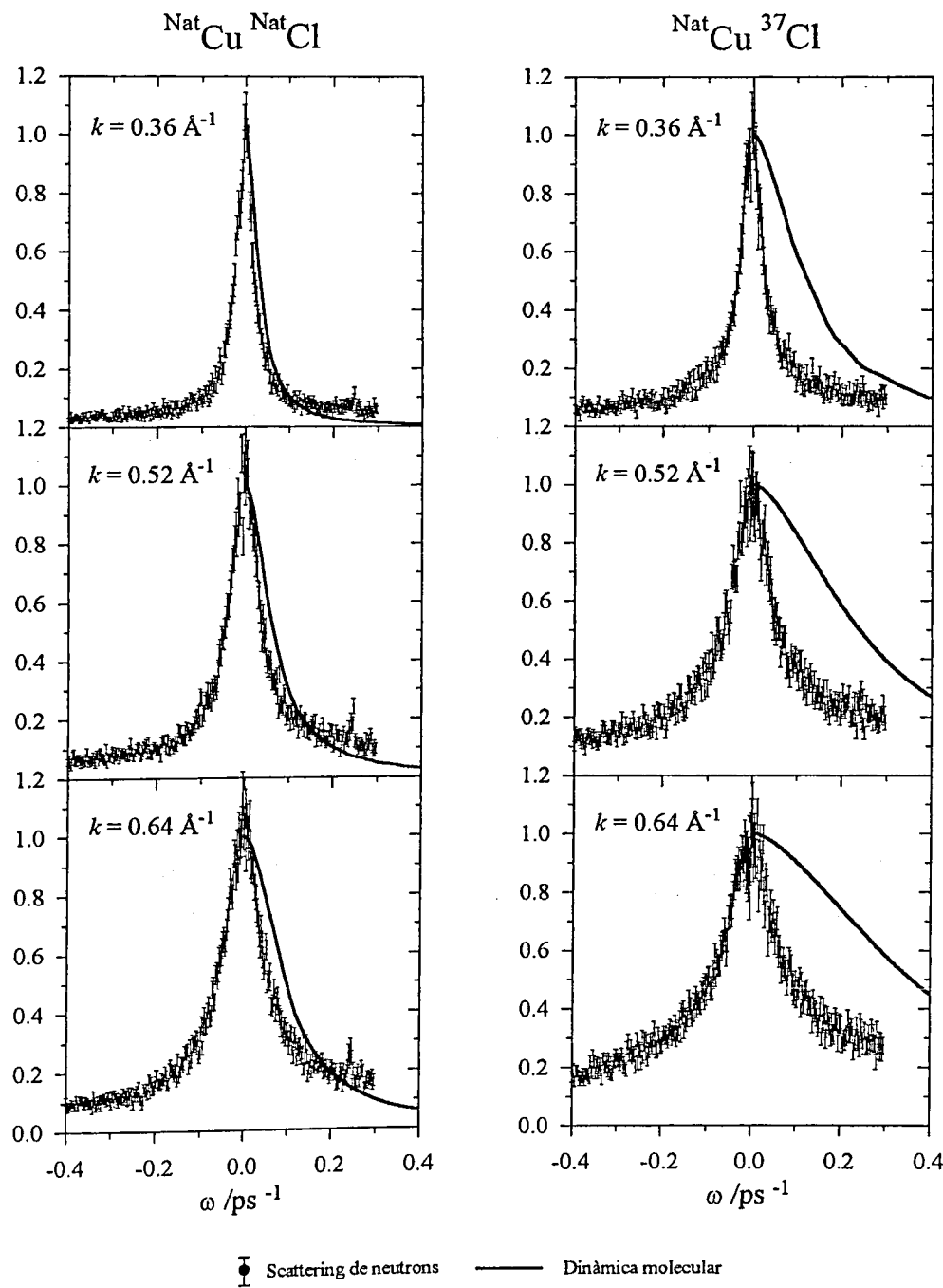


Fig. 5.9: $S_T(k, \omega)$ normalitzat a la unitat per al $\text{NatCu } \text{NatCl}$ i el $\text{NatCu } ^{37}\text{Cl}$.

En la mostra $^{\text{Nat}}\text{Cu } ^{\text{Nat}}\text{Cl}$, l'acord entre els experiments i els resultats de MD és bastant bo. En canvi pel $^{\text{Nat}}\text{Cu } ^{37}\text{Cl}$ l'amplada de les funcions $S_T(k, \omega)$ obtinguda experimentalment és molt inferior a la de la simulació.

A la figura 5.10 mostrem l'amplada a mitja alçada de $S_T(k, \omega)$ en funció de k^2 , $\Delta\omega_T$. En ella es veu que per al $^{\text{Nat}}\text{Cu } ^{\text{Nat}}\text{Cl}$ hi ha una gran coincidència entre les corbes obtingudes a partir de les dades de difracció i la simulació. En canvi per al $^{\text{Nat}}\text{Cu } ^{37}\text{Cl}$ hi ha grans discrepàncies.

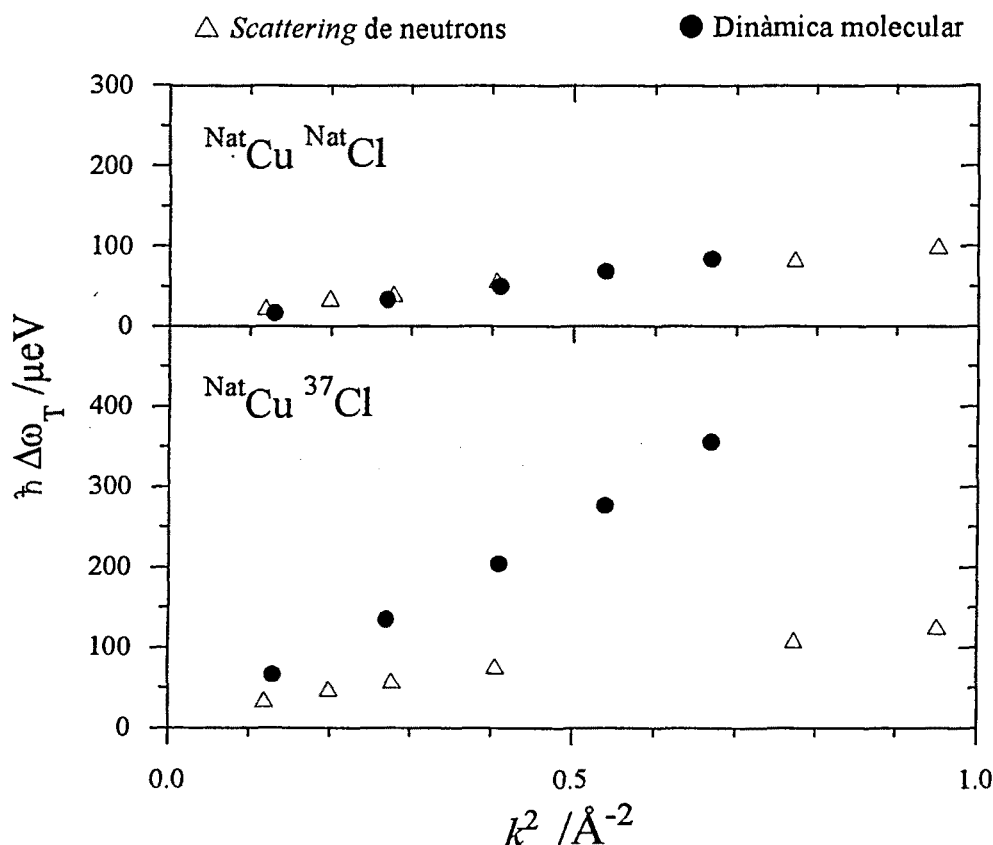


Fig. 5.10: $\Delta\omega_T$ és l'amplada a mitja alçada de $S_T(k, \omega)$. A la gràfica es representa $\Delta\omega \cdot \hbar$ en funció de k^2 per al $^{\text{Nat}}\text{Cu } ^{\text{Nat}}\text{Cl}$ i el $^{\text{Nat}}\text{Cu } ^{37}\text{Cl}$.

D'acord amb l'equació 5.17, el pendent del tram lineal de $\Delta\omega_a(k)$, quan $k \rightarrow 0$, és igual al coeficient d'autodifusió, i en el cas que estudiem és pràcticament igual al de $\Delta\omega_T(k)$

$$D_a^s = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\Delta\omega_a(k)}{k^2} \approx \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\Delta\omega_T(k)}{k^2}$$

A partir del pendent de la corba del $^{\text{Nat}}\text{Cu } ^{\text{Nat}}\text{Cl}$ es calcula D_{Cl}^s , i amb el pendent de la del $^{\text{Nat}}\text{Cu } ^{37}\text{Cl}$ es determina D_{Cu}^s .

A la taula 5.2 comparem els coeficients d'autodifusió obtinguts a partir d'aquest experiment de *scattering* amb els mesurats per Poignet i els que hem trobat a les simulacions de MD. La comparació evidencia que mentre que per al Cl s'obté un coeficient que s'apropa molt al de Poignet, per al Cu el valor és un 60% inferior.

	Dinàmica molecular	Scattering de neutrons	Resultat experimental de Poignet
D_{Cu}^s ($\cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	8.1	2.2	5.4
D_{Cl}^s ($\cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	1.9	1.7	1.6

Taula 5.2: Comparació dels diferents coeficients de difusió obtinguts a partir de $S_T(k, \omega)$: calculats amb la simulació de DM i amb l'experiment de *scattering* de neutrons; amb els valors donats per Poignet *et al.*, 1981.

El desacord entre els coeficients d'autodifusió obtinguts a la simulació i els mesurats per Poignet és atribuïble al model que nosaltres utilitzem. No deixa, però, de sorprendre'ns la forta discrepància que hi ha entre el resultat de l'experiment de *scattering* i el valor de D_{Cu}^s donat per Poignet, que fins al moment és l'única dada publicada que nosaltres coneixem. Aquest fet planteja una incertesa sobre el comportament del CuCl fos. Per aquesta raó creiem que caldria repetir o tornar a interpretar les dades de l'experiment de *scattering*, o bé esperar a conèixer altres resultats experimentals del D_{Cu}^s en el CuCl.

Capítol 6

Fluctuacions de densitat en sals 1:1 foses

La dinàmica col·lectiva d'un fluid es descriu mitjançant funcions de correlació entre fluctuacions de densitat i funcions de correlació entre corrents. En aquest capítol ens centrarem en les fluctuacions de densitat i en el proper abordarem l'estudi dels corrents.

La majoria d'estudis mitjançant simulacions MD de les fluctuacions de la densitat en sals 1:1 foses corresponen al model de sal fosa simple [Hansen i McDonald, 1975] o a halurs alcalins com el RbBr [Copley i Rahman, 1976], el NaCl [Adams *et al.* 1977], el NaI [Dixon, 1983a i 1983b] o el LiI [Itoh *et al.* 1991]. En el NaI s'han comparat resultats obtinguts amb models d'ió rígid i d'ió polaritzable. Pel que fa a sals foses que tenen un comportament superiònic abans de fondre, només coneixem el treball de Shimojo i Kobayashi (1991) en el AgI.

Els experiments de difracció inelàstica de neutrons, de forma més o menys directa, donen informació de les fluctuacions de la densitat. Aquest tipus d'experiments en sals 1:1, que nosaltres sapiguem, només s'han fet en halurs alcalins com el RbBr [Price i Copley, 1975], KBr [Copley i Dolling, 1978], RbCl, CsCl i NaI [McGreevy *et al.* 1984]. També cal fer referència a les anàlisis de dades de reflectivitat infraroja en el LiF fos [Giaquinta *et al.* 1978].

En aquest treball hem estudiat les fluctuacions de densitat en dos halurs de metalls nobles que abans de fondre tenen un comportament superiònic com són el CuCl i CuI. En el CuCl els ions

més grans (els anions) són més lleugers que els cations; en canvi, en el CuI són més pesants. També hem comparat aquests resultats amb els que hem obtingut en dos halurs alcalins. Un és el KCl, que considerem com a sal fosa simple, i l'altre és el RbCl que permet veure com repercuteix la diferència de masses entre els cations i els anions quan aquests tenen la mateixa mida. Els valors de les temperatures i densitats que s'han utilitzat a les simulacions són els que recollim a la taula 1.6.

Amb la finalitat de poder fer càlculs amb nombres d'ona petits, hem fet simulacions de sistemes grans. Concretament totes les funcions calculades per a nombres d'ona inferiors a 0.4 \AA^{-1} les hem obtingut amb sistemes de 2744 ions. Per a nombres d'ona superiors hem treballat amb 216 ions.

L'estructura del capítol és la següent. En el primer apartat descrivim les principals característiques de les funcions de correlació de les fluctuacions de densitats parcials de partícules, i en el segon les de densitats de massa i càrrega. Els exemples que utilitzem són resultats obtinguts en simulacions del KCl. En el tercer apartat presentem els resultats de l'estudi del RbCl, CuCl i CuI. Primer focalitzem l'atenció prop del règim hidrodinàmic, és a dir en la regió que anomenem HDR-MDR, i mostrem les corbes de dispersió dels modes acústics i òptics d'aquestes sals. Després estudiem el règim de dinàmica molecular (MDR).

6.1 Característiques generals de les fluctuacions de les densitats parcials de partícules en sals 1:1 foses

La dinàmica col·lectiva d'un sistema es pot estudiar a partir de les correlacions espàcio-temporals de les densitats locals de partícules de dues espècies a i b . Aquesta correlació s'acostuma a descriure mitjançant la **funció de van-Hove** parcial

$$G_{ab}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{\langle \rho_a(\vec{r}, t) \rho_b(\vec{0}, 0) \rangle}{\rho} = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i_a=1}^{N_a} \sum_{j_b=1}^{N_b} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_{i_a}(t) - \vec{r}_{j_b}(0))) \right\rangle \quad (6.1)$$

on

$$\rho_a(\vec{r}, t) = \sum_{i_a=1}^{N_a} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i_a}(t)) \quad (6.2)$$

és la densitat local de partícules d'una espècie.

Com es veu a l'apèndix E, $\iint G_{ab}(\vec{r}, t) d\vec{r} = \sqrt{x_a x_b} N$ i, aleshores, $G_{ab}(\vec{r}, t) / (N\sqrt{x_a x_b})$ es pot considerar la funció de distribució de probabilitat de trobar una partícula de l'espècie a en la posició \vec{r} a l'instant t , amb la condició que hi hagi una partícula de l'espècie b a l'origen de coordenades a l'instant $t=0$. Aquesta funció $G_{ab}(\vec{r}, t)$ es pot descompondre en un terme *self* i un terme *distinct*,

$$G_{ab}(\vec{r}, t) = \delta_{ab} G_a^s(\vec{r}, t) + G_{ab}^d(\vec{r}, t) \quad (6.3)$$

on $G_a^s(\vec{r}, t)$ és la funció de van-Hove *self* que hem estudiat al capítol anterior i

$$G_{ab}^d(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \langle \sum_{i_a \neq j_b} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_{i_a}(t) - \vec{r}_{j_b}(0))) \rangle \quad (6.4)$$

És obvi que quan $a \neq b$ $G_{ab}(\vec{r}, t) = G_{ab}^d(\vec{r}, t)$.

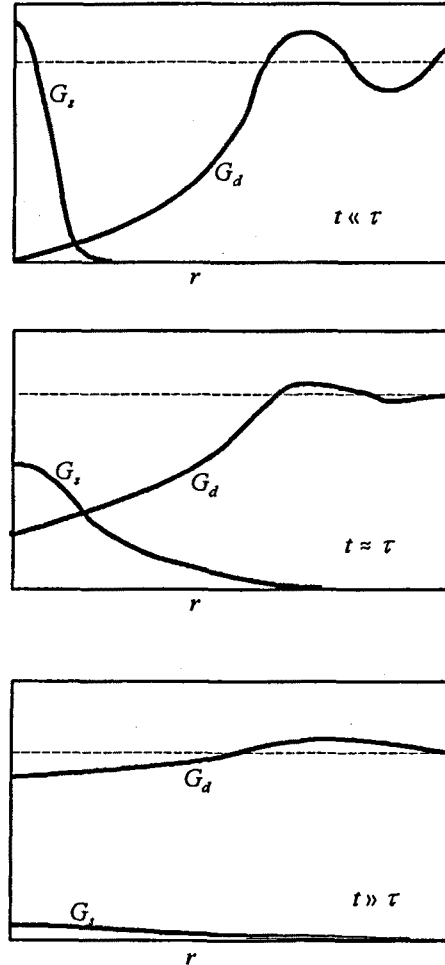


Fig. 6.1: Comportament esquemàtic de les funcions de van-Hove *self* i *distinct* en diferents escales temporals. Amb línia de punts s'indica el valor límit $\sqrt{x_a x_b} \rho$.

A la figura 6.1 es mostra el comportament qualitatiu de $G_a^s(\vec{r}, t)$ i $G_{ab}^d(\vec{r}, t)$ en diferents escales de temps. A $t = 0$ la contribució *self* és una delta de Dirac mentre que la *distinct* és proporcional a la funció de distribució radial,

$$G_{ab}(\vec{r}, 0) = \delta_{ab} \delta(\vec{r}) + (x_a x_b)^{1/2} \rho g_{ab}(\vec{r}) \quad (6.5)$$

Tal i com hem comentat en el capítol anterior, a mesura que passa el temps una partícula es difon per tot el fluid i després d'un temps molt gran es pot trobar a qualsevol lloc, de manera que $G_a^s(\vec{r}, t)$ tendeix a ser plana i pràcticament nul·la. En canvi, a mesura que transcorre el temps la funció $G_{ab}^d(\vec{r}, t)$ esdevé cada cop més plana, i tendeix progressivament al valor límit,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G_{ab}(\vec{r}, t) = \lim_{t \rightarrow \infty} G_{ab}^d(\vec{r}, t) = \sqrt{x_a x_b} \rho \quad (6.6)$$

que també coincideix amb el límit $r \rightarrow \infty$.

L'estudi de les correlacions espàcio-temporals s'acostuma a fer a partir de la doble transformada de Fourier de $G_{ab}(\vec{r}, t)$. La transformada de Fourier espacial s'anomena **funció de scattering intermèdia parcial** i ve donada per

$$F_{ab}(\vec{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \langle \delta \rho_a(\vec{k}, t) \delta \rho_b(-\vec{k}, 0) \rangle \quad (6.7)$$

on $\delta \rho_a(\vec{k}, t)$ són les components de Fourier a l'espai recíproc de les fluctuacions locals de la densitat parcial de partícules de l'espècie a . Cal puntualitzar, però, com s'indica a l'apèndix E, que $F_{ab}(\vec{k}, t)$ és la transformada de Fourier de $G_{ab}(\vec{r}, t) - \sqrt{x_a x_b} \rho$ i, excepte per a $\vec{k} = 0$, coincideix amb la transformada de $G_{ab}(\vec{r}, t)$. Aleshores $F_{ab}(\vec{k}, t)$ es pot expressar com

$$F_{ab}(\vec{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i_a} e^{i\vec{k}\vec{r}_{i_a}(t)} \sum_{j_b} e^{-i\vec{k}\vec{r}_{j_b}(0)} \right\rangle \quad (\vec{k} \neq 0) \quad (6.8)$$

Per a $t = 0$, $F_{ab}(\vec{k}, t)$ és igual al factor d'estructura estàtic

$$F_{ab}(\vec{k}, 0) = S_{ab}(\vec{k}) \quad (6.9)$$

i es pot considerar que $F_{ab}(\vec{k}, t)$ és la generalització depenent del temps de $S_{ab}(\vec{k})$. A mesura que passa el temps $F_{ab}(\vec{k}, t)$ tendeix a zero d'una forma més o menys oscil·lant en funció del sistema i del nombre d'ona considerat. De tota manera, coneixent $S_{ab}(\vec{k})$ ja sabem al voltant de quins valors es troba $F_{ab}(\vec{k}, t)$.

L'espectre de $F_{ab}(\vec{k}, t)$ es coneix amb el nom de **factor d'estructura dinàmic** parcial

$$S_{ab}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_{ab}(\vec{k}, t) e^{i\omega t} dt \quad (6.10)$$

Així doncs, $S_{ab}(\vec{k}, \omega)$ és la doble transformada de Fourier de $G_{ab}(\vec{r}, t)$ i, per tant,

$$G_{ab}(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint d\vec{k} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S_{ab}(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \quad (6.11)$$

Aquesta expressió indica que $G_{ab}(\vec{r}, t)$ es pot considerar com una superposició d'ones planes harmòniques amb longitud d'ona $\lambda = 2\pi/k$ i amplitud proporcional a $S_{ab}(\vec{k}, \omega)$. A més, com es veu a l'apèndix E, els factors d'estructura dinàmics també es poden definir com

$$S_{ab}(\vec{k}, \omega) = 2\pi \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \langle [\delta\rho_a(\vec{k}, \omega)]_T [\delta\rho_b^*(\vec{k}, \omega)]_T \rangle \quad (6.12)$$

on $[\delta\rho_a(\vec{k}, \omega)]_T$ es pot considerar la doble transformada de Fourier de les fluctuacions de $\rho_a(\vec{r}, t)$. Com que $[\delta\rho_b^*(\vec{k}, \omega)]_T = [\delta\rho_b(-\vec{k}, -\omega)]_T$, en el cas de les autocorrelacions ($a=b$) $S_{aa}(\vec{k}, \omega)$ és proporcional al quadrat de l'amplitud de cada una de les ones planes harmòniques amb \vec{k} i ω en què es pot descompondre $\delta\rho_a(\vec{r}, t)$.

Segons el teorema de fluctuació-dissipació, les correlacions entre fluctuacions microscòpiques en un sistema en equilibri estan relacionades amb la resposta lineal del sistema davant d'una pertorbació externa. Així doncs, un pic en un factor d'estructura dinàmic ens indica que l'amplitud de la resposta del sistema davant d'una pertorbació externa de freqüència ω_{pic} i nombre d'ona k_{pic} és més gran que per a altres freqüències. Aquest teorema, en el cas que ara ens ocupa, relaciona $S_{ab}(\vec{k}, \omega)$ amb la contribució coherent a la secció eficaç que s'obté en els experiments de *scattering* quasielàstic de neutrons.

Per a $\omega=0$, $S_{ab}(\vec{k}, \omega=0)$ és proporcional a l'àrea que tanca $F_{ab}(\vec{k}, t)$ amb l'eix del temps. Com es veu a la figura 6.2, la forma de $S_{ab}(k, 0)$ per a diferents valors de k recorda el corresponent factor d'estructura estàtic, $S_{ab}(k)$.

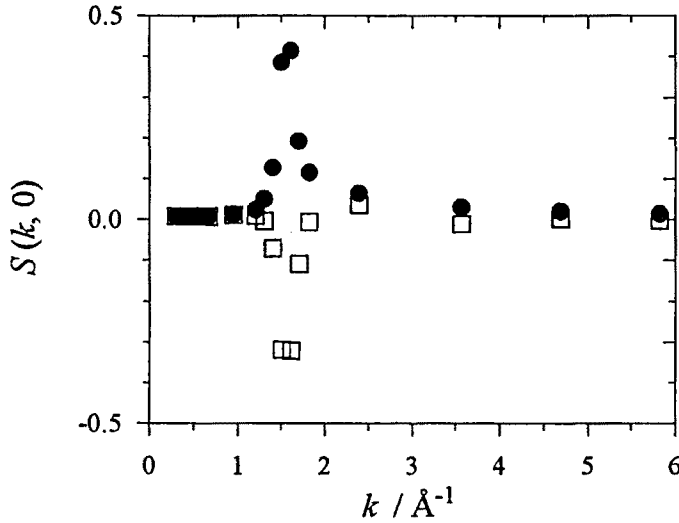


Fig. 6.2: $S_{++}(k, 0)$ (cercles) i $S_{+-}(k, 0)$ (quadrats) per al KCl a 1173 K.

Al llarg de les simulacions MD hem calculat les funcions de *scattering* intermèdies i després, un cop acabada la simulació, hem calculat la corresponent transformada de Fourier per obtenir $S_{ab}(k, \omega)$. En el càlcul hem tingut en compte que, donat que els líquids són isòtrops, $F_{ab}(\vec{k}, t)$ només depèn del mòdul de \vec{k} i, per tant, podem fer la mitjana de totes les funcions calculades per a diferents vectors \vec{k} amb un mateix mòdul. Les autocorrelacions $F_{aa}(\vec{k}, t)$ sempre són funcions reals i positives. En canvi, per a $a \neq b$, $F_{ab}(\vec{k}, t)$ són complexes. Nosaltres, però, calculem la seva part real, $\text{Re}[F_{ab}(\vec{k}, t)]$, ja que és la que s'acostuma a representar. Com es veu a l'apèndix E

$$F_{ba}(k, t) = F_{ab}^*(k, t) \quad \text{i} \quad \text{Re}[F_{ab}(k, t)] = \frac{1}{2} [F_{ab}(k, t) + F_{ba}(k, t)] \quad (6.13)$$

Així doncs, calculem

$$\begin{aligned} F_{ab}(\vec{k}, t) = & \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i_a} \cos[i\vec{k}\vec{r}_{i_a}(t)] \sum_{j_b} \cos[i\vec{k}\vec{r}_{j_b}(0)] \right\rangle + \\ & + \frac{1}{\sqrt{x_a x_b}} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i_a} \sin[i\vec{k}\vec{r}_{i_a}(t)] \sum_{j_b} \sin[i\vec{k}\vec{r}_{j_b}(0)] \right\rangle \end{aligned} \quad (6.14)$$

A més a més, com que $F_{ab}(k, t)$ són funcions parelles en t , $S_{ab}(k, \omega)$ són parelles en ω i la seva part real la calculem a partir de

$$S_{ab}(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \text{Re}[F_{ab}(k, t)] \cos(\omega t) dt \quad (6.15)$$

Igual que les funcions de correlació de van-Hove parcials, $F_{ab}(k, t)$ i $S_{ab}(k, \omega)$ també es poden separar en les seves contribucions *self* i *distinct*,

$$F_{ab}(k, t) = \delta_{ab} F_a^s(k, t) + F_{ab}^d(k, t) \quad \text{i} \quad S_{ab}(k, \omega) = \delta_{ab} S_a^s(k, \omega) + S_{ab}^d(k, \omega) \quad (6.16)$$

la importància de les quals canvia molt en funció del règim dinàmic en què ens trobem. A les dues figures següents mostrem $F_{ab}(k, t)$ i $S_{ab}(k, \omega)$ del KCl i les seves contribucions *self* i *distinct*. A la primera (figura 6.3) per a un valor de k en el HDR-MDR i a la segona (figura 6.4) en el MDR-FPR. Degut a la simetria del KCl únicament presentem les corbes $(++)$ i $(+-)$.

HDR-MDR

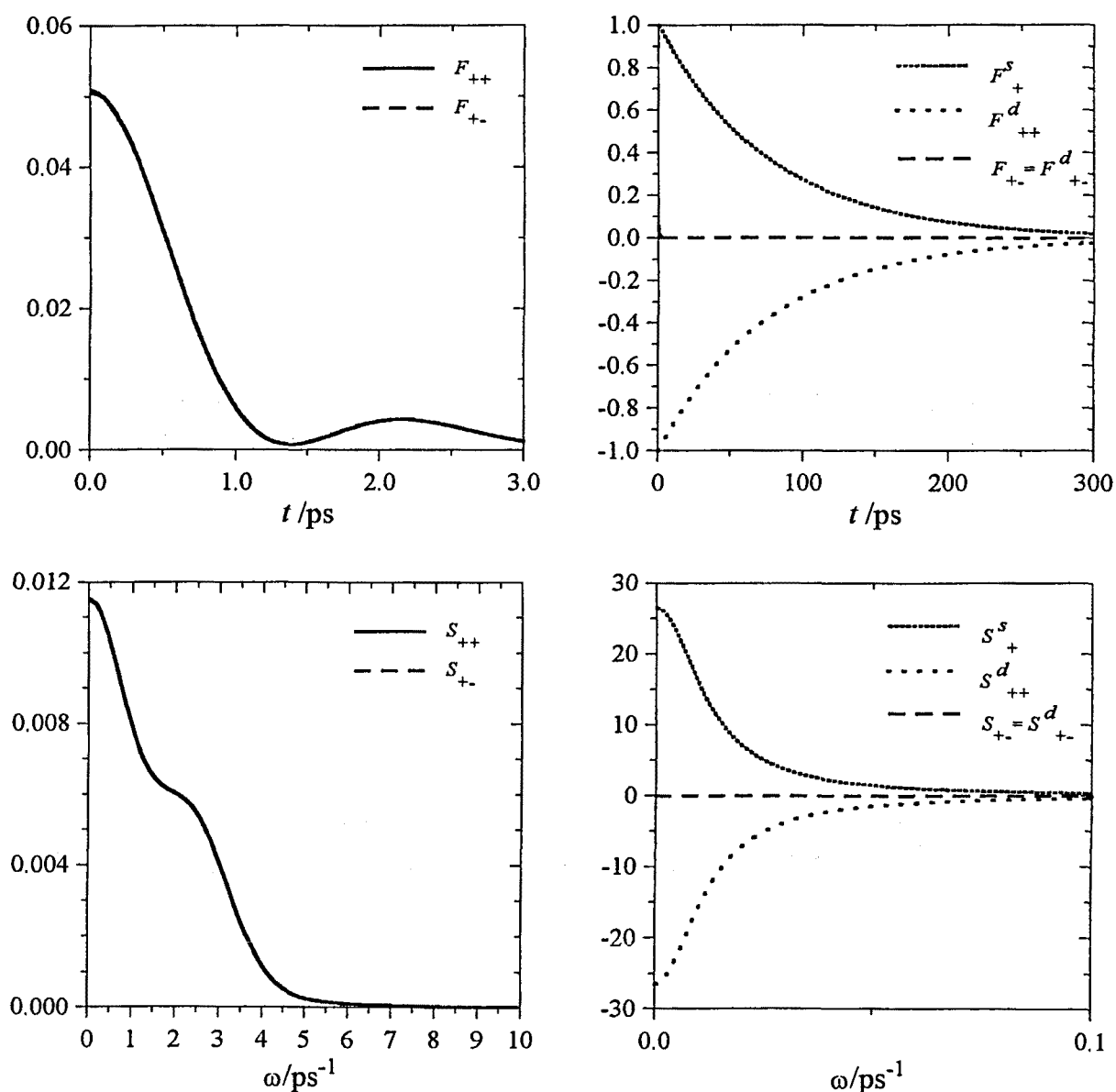


Fig. 6.3: Funcions de *scattering* intermèdies (superior esquerra) i les seves contribucions *self* i *distinct* (superior dreta) i factors d'estructura dinàmics (inferior esquerra) i les seves contribucions *self* i *distinct* (inferior dreta) del KCl a 1173 K per a $k = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$. Cal observar que les escales de les gràfiques són molt diferents.

Les escales verticals i horitzontals de la figura 6.3 per representar $F_{ab}(k, t)$ o $S_{ab}(k, \omega)$ són molt

diferents que les de les gràfiques de $F_a^s(k, t)$ o $S_a^s(k, \omega)$. Per això, a les gràfiques de la dreta pràcticament no s'aprecia la forma de $F_{+-}^d = F_{+-}$ ni de $S_{+-}^d = S_{+-}$ perquè es confonen amb la recta de zero. D'altra banda, a les gràfiques de l'esquerra F_{+-} i S_{+-} són tant semblants a F_{++} i S_{++} , respectivament, que se superposen.

Prop del règim hidrodinàmic, $S_{ab}(k)$ és molt proper a zero i, en conseqüència, $F_{ab}(k, t)$ també ho és (aproximadament 0.05, a la figura 6.3); aleshores, tenint en compte que $F_a^s(k, 0) = 1$, l'expressió 6.16 implica que les contribucions $F_a^s(k, t)$ i $F_{aa}^d(k, t)$ són semblants i de signe oposat i, alhora, molt més grans en valor absolut que $F_{ab}(k, t)$.

Com es veu a la figura 6.3, el decaïment inicial de $F_{ab}(k, t)$ en el HDR-MDR, que és molt més ràpid que el de $F_a^s(k, t)$, va seguit d'una lleugera oscil·lació que queda reflectida en el *shoulder* de $S_{ab}(k, \omega)$ a $\omega \approx 2 \text{ ps}^{-1}$. A més a més, com que $S_{ab}(k, \omega)$ és la transformada de Fourier de $F_{ab}(k, t)$, $S_{ab}(k, \omega)$ és molt més ampla i plana que $S_a^s(k, \omega)$ o $S_{aa}^d(k, \omega)$.

Prop del règim de partícula lliure les correlacions entre partícules diferents tendeixen a fer-se zero, de manera que $F_{aa}(k, t) \approx F_a^s(k, t)$ i $S_{aa}(k, \omega) \approx S_a^s(k, \omega)$ (a la figura 6.4 es confonen). En conseqüència, en el FPR $F_{aa}(k, t)$ pot aproximar-se a l'expressió 5.9 de $F_a^s(k, t)$ que ja hem estudiat en el capítol 5.

MDR-FPR

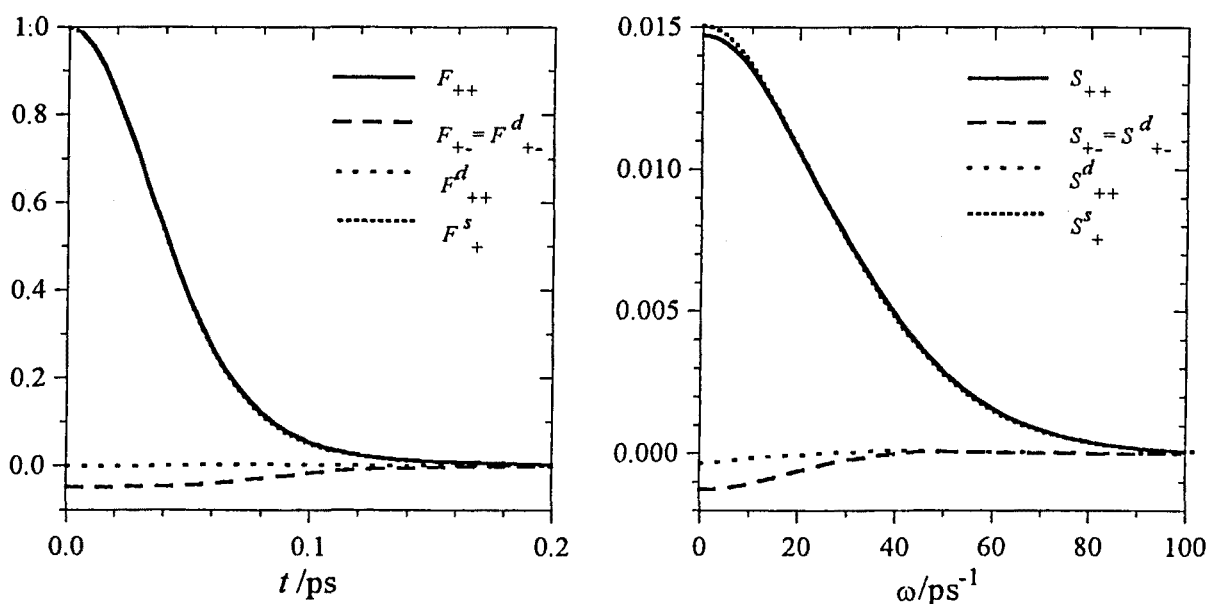


Fig. 6.4: Funcions de *scattering* intermèdies i les seves contribucions *self* i *distinct* (esquerra) i factors d'estructura dinàmics i les seves contribucions *self* i *distinct* (dreta), del KCl a 1173 K per a $k = 5.82 \text{ Å}^{-1}$.

MDR

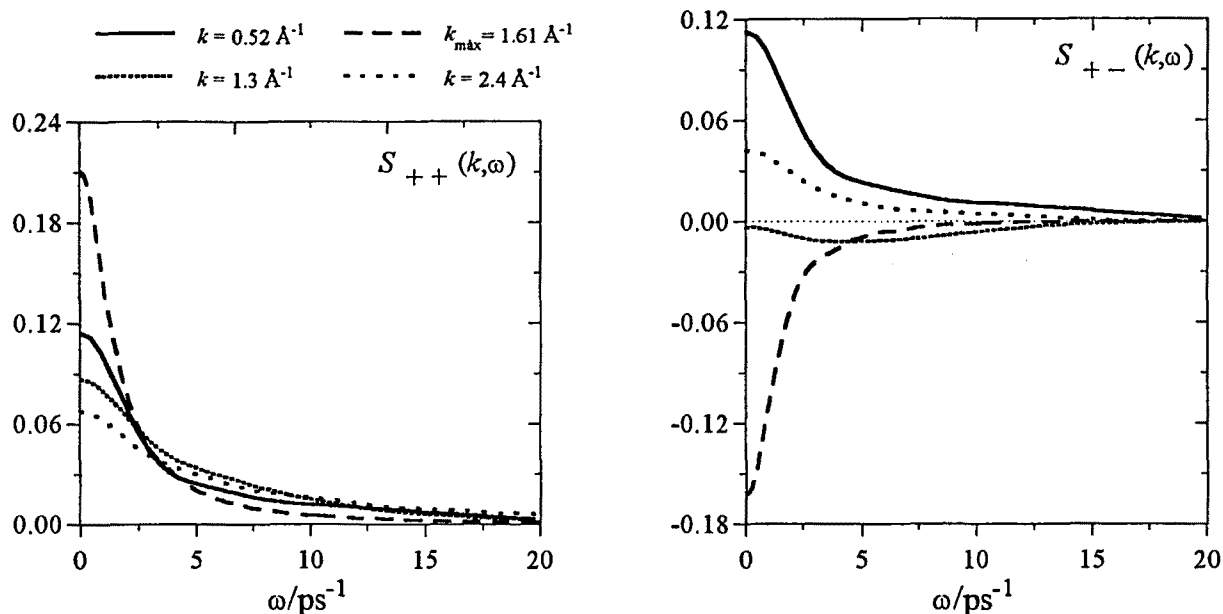


Fig. 6.5: Factors d'estructura dinàmics $S_{++}(k, \omega)$ (esquerra) i $S_{+-}(k, \omega)$ (dreta) del KCl a 1173 K per a diferents nombres d'ona.

En el règim de dinàmica molecular $F_{aa}(k, t)$ i $S_{aa}(k, \omega)$ decauen cap a zero mentre que el comportament de $F_{+-}(k, t)$ i $S_{+-}(k, \omega)$ és una mica més complex. A la figura 6.5 hem representat $S_{++}(k, \omega)$ i $S_{+-}(k, \omega)$ per a quatre nombres d'ona: $k_{\text{màx}}$ (la k del primer pic de $S_{ZZ}(k)$), dos nombres d'ona inferiors a $k_{\text{màx}}$ i un nombre d'ona superior. Com hem comentat abans, la forma de $S_{ab}(k, \omega=0)$ recorda la de $S_{ab}(k)$ i per aquest motiu hi ha nombres d'ona per als quals $S_{+-}(k, \omega=0) < 0$. Sempre s'observa que prop de $k_{\text{màx}}$ el decaïment d'aquestes funcions és més ràpid que en d'altres nombres d'ona del MDR. És a dir, la seva amplada a mitja alçada, $\Delta\omega_{ab}(k)$, presenta un mínim a $k_{\text{màx}}$ (veure figura 6.6).

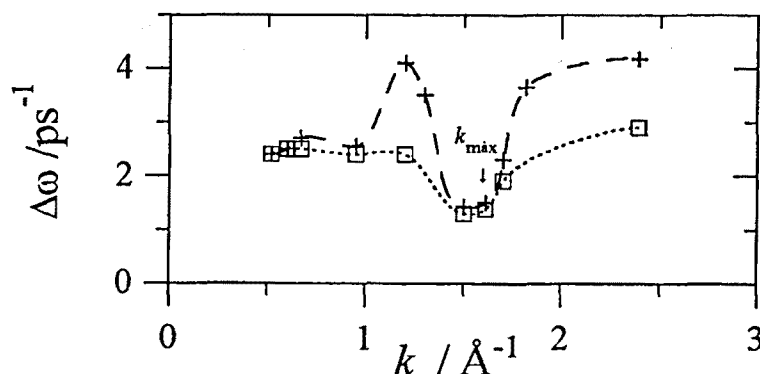


Fig. 6.6: Amplada a mitja alçada $\Delta\omega_{++}(k)$ (creus) i $\Delta\omega_{+-}(k)$ (quadrats) prop de $k_{\text{màx}}$ (posició del màxim de $S_{ZZ}(k)$) del KCl a 1173 K. Les línies que uneixen els punts s'han traçat per guiar la mirada.

Aquest efecte, relacionat amb el *de Gennes narrowing* que comentarem més endavant, posa de manifest l'alentiment del temps de relaxació de $F_{ab}(k, t)$ prop de k_{\max} . És a dir, les fluctuacions de densitat amb una $\lambda = 2\pi/k_{\max}$, que són les més probables, tenen una vida mitjana més elevada [Balucani i Zoppi, 1994].

En general, les principals característiques de les funcions relacionades amb les fluctuacions de la densitat de partícules, $F_{aa}(k, t)$ i $S_{aa}(k, \omega)$, recorden les de $F_{NN}(k, t)$ i $S_{NN}(k, \omega)$ dels líquids unicomponents.

Com que al llarg dels diferents règims dinàmics els valors inicials de $F_{ab}(k, t)$ i $S_{ab}(k, \omega)$ canvien molt (recordem que $F_{ab}(k, 0) = S_{ab}(k)$), i amb la finalitat de facilitar la comparació entre elles, d'ara endavant presentarem aquestes funcions normalitzades de la forma següent

$$\bar{F}_{ab}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{S_{aa}(k) S_{bb}(k)}} F_{ab}(k, t) \quad \text{i} \quad \bar{S}_{ab}(k, \omega) = \frac{1}{\sqrt{S_{aa}(k) S_{bb}(k)}} S_{ab}(k, \omega) \quad (6.17)$$

6.2 Característiques generals de les fluctuacions de les densitats de massa i càrrega en sals 1:1 foses

La dinàmica col·lectiva d'una sal fosa prop del HDR s'acostuma a descriure mitjançant les fluctuacions de les densitats de massa i càrrega, que en sistemes 1:1 són

$$\begin{aligned} \delta\rho_M(\vec{r}, t) &= m_+ \delta\rho_+(\vec{r}, t) + m_- \delta\rho_-(\vec{r}, t) \\ \delta\rho_Z(\vec{r}, t) &= \delta\rho_+(\vec{r}, t) - \delta\rho_-(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (6.18)$$

Les funcions de *scattering* intermèdies i els factors d'estructura dinàmics corresponents a les correlacions entre les fluctuacions d'aquestes densitats (MM, ZZ i MZ) estan relacionats amb les funcions de correlació de densitats parcials de partícules, d'acord amb

$$\begin{aligned} Y_{MM} &= 1/2 [m_+^2 Y_{++} + 2 m_+ m_- \text{Re}(Y_{+-}) + m_-^2 Y_{--}] \\ Y_{ZZ} &= 1/2 [Y_{++} - 2\text{Re}(Y_{+-}) + Y_{--}] & Y = \{F \text{ o } S\} \\ \text{Re}(Y_{MZ}) &= 1/2 [m_+ Y_{++} - (m_+ - m_-)\text{Re}(Y_{+-}) - m_- Y_{--}] \end{aligned} \quad (6.19)$$

que en aquest treball presentem normalitzades de la forma següent

$$\bar{Y}_{MM} = \frac{Y_{MM}}{S_{MM}(k)}; \quad \bar{Y}_{ZZ} = \frac{Y_{ZZ}}{S_{ZZ}(k)}; \quad \bar{Y}_{MZ} = \frac{Y_{MZ}}{\sqrt{S_{MM}(k) S_{ZZ}(k)}} \quad (6.20)$$

Com veurem a continuació, per a valors de k prou petits les autocorrelacions MM mostren un pic en el corresponent factor d'estructura dinàmic relacionat amb la propagació d'ones sonores. Per altra banda, les autocorrelacions ZZ mostren un pic d'alta freqüència com el que apareix en el plasma unicomponent clàssic (sistema de càrregues puntuals idèntiques neutralitzades per un substrat sense estructura i uniforme amb una càrrega total igual en magnitud però de signe oposat a la de les càrregues puntuals [Hansen, *et al.* 1975; Baus i Hansen, 1980]).

Els pics dels factors d'estructura dinàmics indiquen l'existència de modes de vibració característics en la densitat local, o senzillament modes, d'una freqüència igual a la del pic. Els modes col·lectius associats a $S_{MM}(k, \omega)$ i $S_{ZZ}(k, \omega)$ són una reminiscència dels fonons acústics i òptics dels sòlids cristal·lins i, per aquest motiu, en els líquids també es parla de modes acústics i òptics.

A la figura 6.7 mostrem les funcions de *scattering* intermèdies i els factors d'estructura dinàmics en el HDR-MDR ($k = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$) obtinguts en les simulacions MD per al KCl.

Com que en el KCl les correlacions ++ i -- són pràcticament idèntiques, les seves fluctuacions de càrrega i massa estan completament descorrelacionades per a qualsevol longitud d'ona i $S_{MZ}(k, \omega) = 0$ (veure l'equació 6.19 amb $m_+ = m_-$ i $Y_{++} = Y_-$).

A la figura 6.7 s'aprecia que l'autocorrelació MM és molt similar a les correlacions entre densitats parcials de partícules. En una sal fosa simple $F_{MM}(k, t)$ i $S_{MM}(k, \omega)$ són isomorfs a $F_{NN}(k, t)$ i $S_{NN}(k, \omega)$. $F_{MM}(k, t)$ té un decaïment inicial ràpid seguit d'una oscil·lació, la qual cosa indica l'existència de dos processos dinàmics diferenciats que estan involucrats en l'esmoreïment de les fluctuacions de la densitat de massa [Hansen i McDonald, 1986]. El seu espectre de freqüències, $S_{MM}(k, \omega)$, que és isomorf al factor d'estructura dinàmic d'un líquid monoatòmic (com per exemple l'argó), presenta un pic a $\omega = 0$ (o de Rayleigh) i un *shoulder* a una freqüència diferent a cada k , que indicarem amb $\omega_A(k)$, que és reminiscència d'un pic de Brioullin. El pic de Rayleigh correspon a un mode de naturalesa difusiva que és el resultat de la superposició de dues lorentzianes que representen els efectes acoblats de les fluctuacions de l'entropia i de la

concentració. El *shoulder* indica l'existència d'un mode oscil·latori de tipus acústic que prové de fluctuacions en la pressió a entropia constant.

La figura 6.7 és la primera (que nosaltres hem vist) en què es diferencia amb claredat el *shoulder* acústic en una sal molt simètrica com és el KCl. Això és així perquè hem utilitzat un sistema de 2744 ions. En els treballs anteriors realitzats en una sal fosa simple [Hansen i McDonald, 1975] i en el NaCl [Adams *et al.* 1977] no havien arribat a detectar aquest mode perquè treballaven amb sistemes de 216 ions, la qual cosa no els permetia considerar valors de k inferiors a $k = 2\pi/L = 0.33 \text{ \AA}^{-1}$.

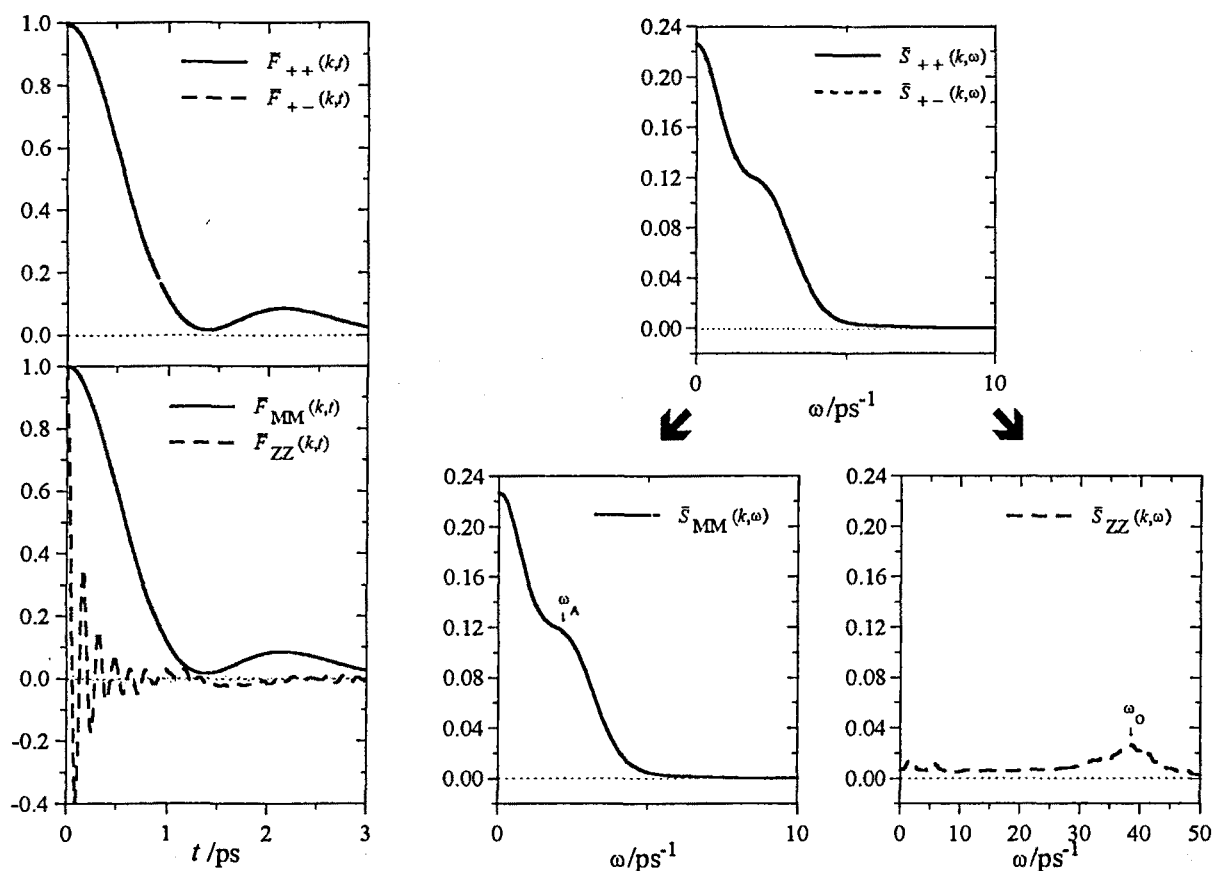


Fig. 6.7: Funcions de *scattering* intermèdies i factors d'estructura dinàmics normalitzats del KCl a 1173 K per a $k = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$.

$F_{ZZ}(k,t)$ posa de relleu fenòmens difícils d'apreciar a les correlacions parcials. El seu comportament oscil·latori és degut a la tendència del sistema a mantenir localment la neutralitat de càrrega i es tradueix en un pic en el corresponent factor d'estructura dinàmic $S_{ZZ}(k, \omega)$. Aquest pic indica la presència d'un mode de tipus òptic que de vegades s'anomena plasmó, perquè es produeix a una freqüència, que indicarem com $\omega_o(k)$, comparable amb la freqüència d'un plasma unicomponent clàssic ($\omega_p^2 = \rho(z e)^2 / (\epsilon_r \epsilon_0 m) = \rho(z_{ef} e)^2 / (\epsilon_0 m)$), on ϵ_r és la

constant dielèctrica i z_{ef} és la càrrega efectiva). En el plasma unicomponent, com que el substrat neutralitzador de les càrregues puntuals és rígid, les fluctuacions de càrrega i de massa són equivalents.

Aquest mode òptic ja havia estat observat anteriorment en altres treballs de simulació de sals foses 1:1 [Hansen i McDonald, 1975; Copley i Rahman, 1976; Adams *et al.* 1977; Dixon, 1983b]. En aquest cas la dificultat està a detectar-lo experimentalment. Segons Hansen (1986) l'única evidència experimental de l'existència d'un mode plasmó en un líquid iònic prové de l'anàlisi de reflectivitat infraroja del LiF fos [Giaquinta *et al.* 1978].

Com s'observa a la figura 6.8, la freqüència dels modes acústics i òptics canvia amb k i, per això, es diu que aquests modes es propaguen. Les corbes $\omega_A(k)$ i $\omega_O(k)$ que visualitzen aquesta propagació s'anomenen corbes de dispersió (veure figura 6.9).

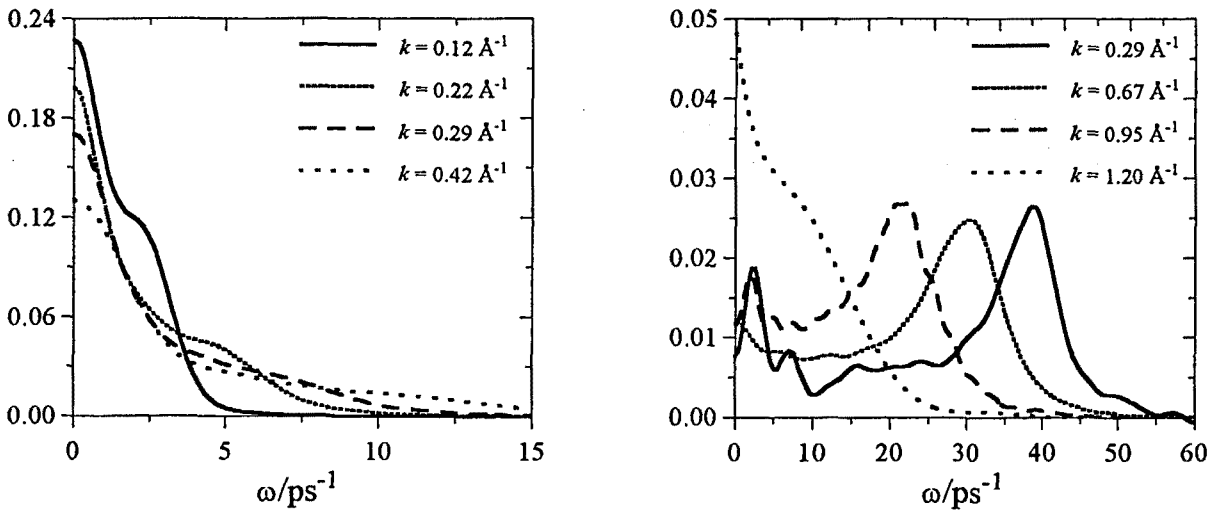


Fig. 6.8: Factors d'estructura dinàmics normalitzats $\bar{S}_{MM}(k, \omega)$ (esquerra) i $\bar{S}_{ZZ}(k, \omega)$ (dreta) del KCl a 1173 K per a diferents nombres d'ona.

La freqüència del *shoulder* de $S_{MM}(k, \omega)$, que només s'observa en el HDR-MDR, augmenta a mesura que augmenta el nombre d'ona, és a dir, presenta una relació de dispersió positiva (veure la figura 6.9). També veiem que la seva alçada disminueix i, com que l'amplada del pic de Rayleigh augmenta, acaba sent absorbit per aquest últim, i no s'observa per a nombres d'ona superiors a 0.4 \AA^{-1} . És a dir, les fluctuacions de la densitat de massa amb una $\lambda < 2\pi/(0.4 \text{ \AA}^{-1})$ no suporten modes oscil·latoris. Considerant que $d_{\text{iguals}} = 2\pi/k_{\text{màx}}$ és un indicador de la separació espacial entre capes d'ions iguals, el quocient $k_{\text{màx}}/(0.4 \text{ \AA}^{-1}) = 4$ ens revela que λ equival a unes 4 vegades l'espaiat entre capes d'ions iguals.

A partir d'ara indicarem amb $k_{A\text{màx}}$ el nombre d'ona màxim al que s'observa el *shoulder* acústic i amb $\lambda_{A\text{mín}} = 2\pi/k_{A\text{màx}}$ la longitud d'ona mínima en què les fluctuacions en la densitat de massa suporten modes oscil·latoris. $\lambda_{A\text{mín}}$ expressat en unitats de distància entre ions iguals és $\lambda_{A\text{mín}}^* = \lambda_{A\text{mín}}/d_{\text{iguals}} = k_{\text{màx}}/k_{A\text{màx}}$. Així doncs, atenent a les dades donades en el paràgraf anterior, en el KCl a 1173 K, $k_{A\text{màx}} = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$, $\lambda_{A\text{mín}} = 16 \text{ \AA}$, $d_{\text{iguals}} = 3.9 \text{ \AA}$ i $\lambda_{A\text{mín}}^* \approx 4$.

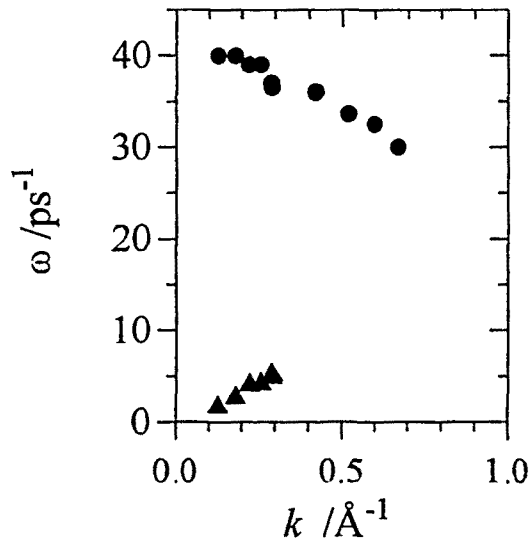


Fig. 6.9: Corbes de dispersió acústica $\omega_A(k)$ (triangles) i òptica $\omega_O(k)$ (cercles) per al KCl a 1173 K.

En el límit hidrodinàmic, el pendent de la corba de dispersió del pic acústic és la velocitat adiabàtica de propagació del so [Hansen i McDonald, 1986], això és,

$$c = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega_A(k)}{k} \quad (6.21)$$

Per altra banda, el pic de $S_{ZZ}(k, \omega)$ presenta una relació de dispersió clarament negativa, és a dir, la seva freqüència disminueix quan k augmenta (veure la figura 6.9). L'alçada del pic òptic canvia poc, però com que el valor a $\omega = 0$ de $S_{ZZ}(k, \omega)$ augmenta, arriba un moment que és engolit pel pic central. El pic òptic es detecta fins a nombres d'ona al voltant de 1 \AA^{-1} , tot i que poc abans de $k_{\text{màx}}$ encara s'observa la presència d'un *shoulder* a $S_{ZZ}(k, \omega)$ (veure la figura 6.8 per a $k = 1.20 \text{ \AA}^{-1}$).

De forma anàloga al mode acústic, d'ara endavant indicarem amb $k_{O\text{màx}}$ el nombre d'ona màxim al que s'observa el *shoulder* òptic. La longitud d'ona mínima en què les fluctuacions en la densitat

de càrrega suporten modes oscil·latoris és igual a $\lambda_{O\min} = 2\pi/k_{O\max}$, que en unitats de distància entre capes d'ions iguals és $\lambda_{O\min}^* = \lambda_{O\min}/d_{\text{iguals}} = k_{\max}/k_{O\max}$. Així doncs, en el KCl a 1173 K, $k_{O\max} = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$, $\lambda_{O\min} = 4.8 \text{ \AA}$ i $\lambda_{O\min}^* \approx 1.2$. És a dir, les fluctuacions de la densitat de càrrega suporten modes oscil·latoris de fins a longituds d'ona comparables amb l'espaiat entre ions iguals. A més a més, indicarem amb $k_{P\max}$ el nombre d'ona màxim al que s'observa el pic òptic (plasmó), en el KCl $k_{P\max} = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$.

Les simulacions realitzades per Dixon (1983b) en el NaI utilitzant un model d'ió polaritzable mostren que el mode òptic es produeix a una freqüència inferior i es resol pitjor que quan es considera un model d'ió rígida.

En el MDR ja no distingim els pics acústic i òptic, i $S_{MM}(k, \omega)$ i $S_{ZZ}(k, \omega)$ decauen cap a zero. A la figura 6.10 hem representat l'amplada a mitja alçada de $S_{MM}(k, \omega)$ i $S_{ZZ}(k, \omega)$ que indicarem com $\Delta\omega_{MM}(k)$ i $\Delta\omega_{ZZ}(k)$, respectivament. Cal tenir en compte que per a valors de $k < k_{\max}$, $\Delta\omega_{ZZ}(k)$ s'ha determinat a partir de corbes com $S_{ZZ}(k = 1.2 \text{ \AA}^{-1}, \omega)$ de la figura 6.8, en les quals $S_{ZZ}(k, \omega)$ inclou el *shoulder* òptic. Quan s'arriba a k_{\max} , el *shoulder* desapareix i $S_{ZZ}(k, \omega)$ presenta un mode purament difusiu. Aleshores s'observa que $\Delta\omega_{ZZ}(k_{\max}) < \Delta\omega_{MM}(k_{\max})$, la qual cosa indica que al voltant de k_{\max} les fluctuacions en la densitat de càrrega amb una $\lambda = d_{\text{iguals}}$ tenen una vida mitjana més elevada que les de massa.

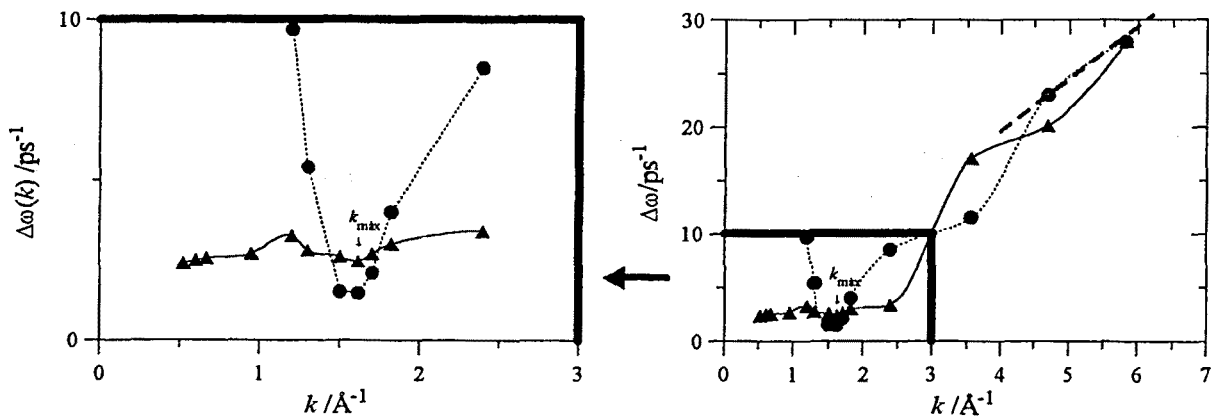


Fig. 6.10: Variació de l'amplada a mitja alçada de $S_{MM}(k, \omega)$ (triangles) i de $S_{ZZ}(k, \omega)$ (cercles) en funció de k , per al KCl a 1173 K. A la gràfica de l'esquerra hi ha ampliat la gràfica de la dreta emmarcada amb línia més gruixuda. Per a $k > 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ s'indica amb línia discontinua el comportament en el FPR. Les línies contínua i de punts que uneixen els triangles i els cercles s'han posat amb la finalitat de guiar la mirada.

El mínim de $\Delta\omega_{MM}(k)$ i $\Delta\omega_{ZZ}(k)$ prop de $k_{\text{màx}}$ així com els mínims de $\Delta\omega_{ab}(k)$, estan directament relacionats amb l'estretament dels factors d'estructura dinàmics totals

$$S_T(k, \omega) = \frac{1}{2b^2} [b_{\text{inc}}^2 + S_+^s(k, \omega) + b_{\text{inc}}^2 - S_-^s(k, \omega) + (\bar{b}_+)^2 S_{++}(k, \omega) + 2\bar{b}_+ \bar{b}_- S_{+-}(k, \omega) + (\bar{b}_-)^2 S_{--}(k, \omega)] \quad (6.22)$$

que s'han observat en molts experiments de *scattering* de neutrons [Price i Copley, 1975; McGreevy *et al.* 1984; McGreevy *et al.* 1985; McGreevy *et al.* 1987]. Aquest comportament va ser postulat per a un líquid monoatòmic per de Gennes (1959) i es coneix amb el nom de *de Gennes narrowing*.

Com que en el FPR $S_{aa}(k, \omega)$ tendeix a $S_a^s(k, \omega)$ i $S_{+-}(k, \omega)$ és molt petit, l'amplada a mitja alçada de $S_{aa}(k, \omega)$ es pot descriure amb l'expressió

$$\Delta\omega_{aa}(k) = \sqrt{2 \ln 2} \sqrt{\frac{k_B T}{m_a}} k \quad (6.23)$$

que hem estudiat en el capítol 5 (equació 5.12), i que hem representat amb línia discontinua a la gràfica de la dreta de la figura 6.10. D'aquí se segueix que en el cas d'una sal molt simètrica com el KCl, $\bar{S}_{MM}(k, \omega)$ i $\bar{S}_{ZZ}(k, \omega)$ s'aproximen a $\bar{S}_{aa}(k, \omega)$ (figura 6.11).

Tal i com hem anat veient, l'anàlisi dels modes col·lectius d'una sal fosa requereix introduir un conjunt apropiat de variables dinàmiques. La tria de quines són les millors variables que podem utilitzar no és del tot evident i ha estat l'objecte d'estudi d'alguns treballs [Abramo *et al.*, 1974; Ciccotti i Jacucci, 1976]. Per exemple, prop del límit hidrodinàmic, si volem parlar de modes col·lectius de caràcter òptic i acústic, la descripció en termes de la densitat de càrrega i massa és la més adequada. Per altra banda, prop del límit de partícula lliure les variables més naturals són aquelles que fan referència a les densitats de partícules de les espècies iòniques individuals.

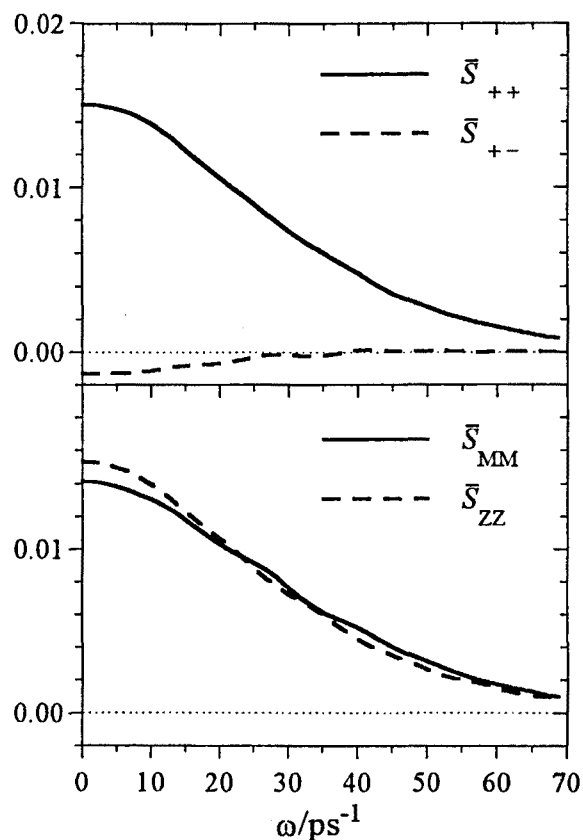


Fig. 6.11: Factors d'estructura dinàmics parcials normalitzats (figura superior) i factors d'estructura dinàmics normalitzats MM i ZZ (figura inferior) del KCl, per a $k = 5.8 \text{ \AA}^{-1}$.

6.3 Fluctuacions de densitat en el RbCl, CuCl i CuI fosos

A continuació presentem els resultats que hem obtingut en les simulacions de dinàmica molecular de tres sals fosos 1:1 que difereixen del model de sal fosa simple. Igual que en el capítol anterior, les sals que hem triat per fer aquest estudi són el RbCl (halur alcalí amb ions de mida semblant i $m_{\text{Rb}^+} / m_{\text{Cl}^-} = 2.4$), el CuCl i el CuI (halurs de metalls nobles amb radis iònics molt diferents, $m_{\text{Cu}^+} / m_{\text{Cl}^-} = 1.8$ i $m_{\text{Cu}^+} / m_{\text{I}^-} = 0.5$).

Primer estudiarem els modes acústic i òptic en el HDR-MDR i les seves corbes de dispersió. Després ens centrarem en les fluctuacions de densitat en el MDR i analitzarem l'amplada a mitja alçada dels corresponents factors d'estructura dinàmics.

6.3.1 Modes acústics i òptics

A la figura 6.12 mostrem els factors d'estructura dinàmics normalitzats MM, ZZ i MZ, en el HDR-MDR.

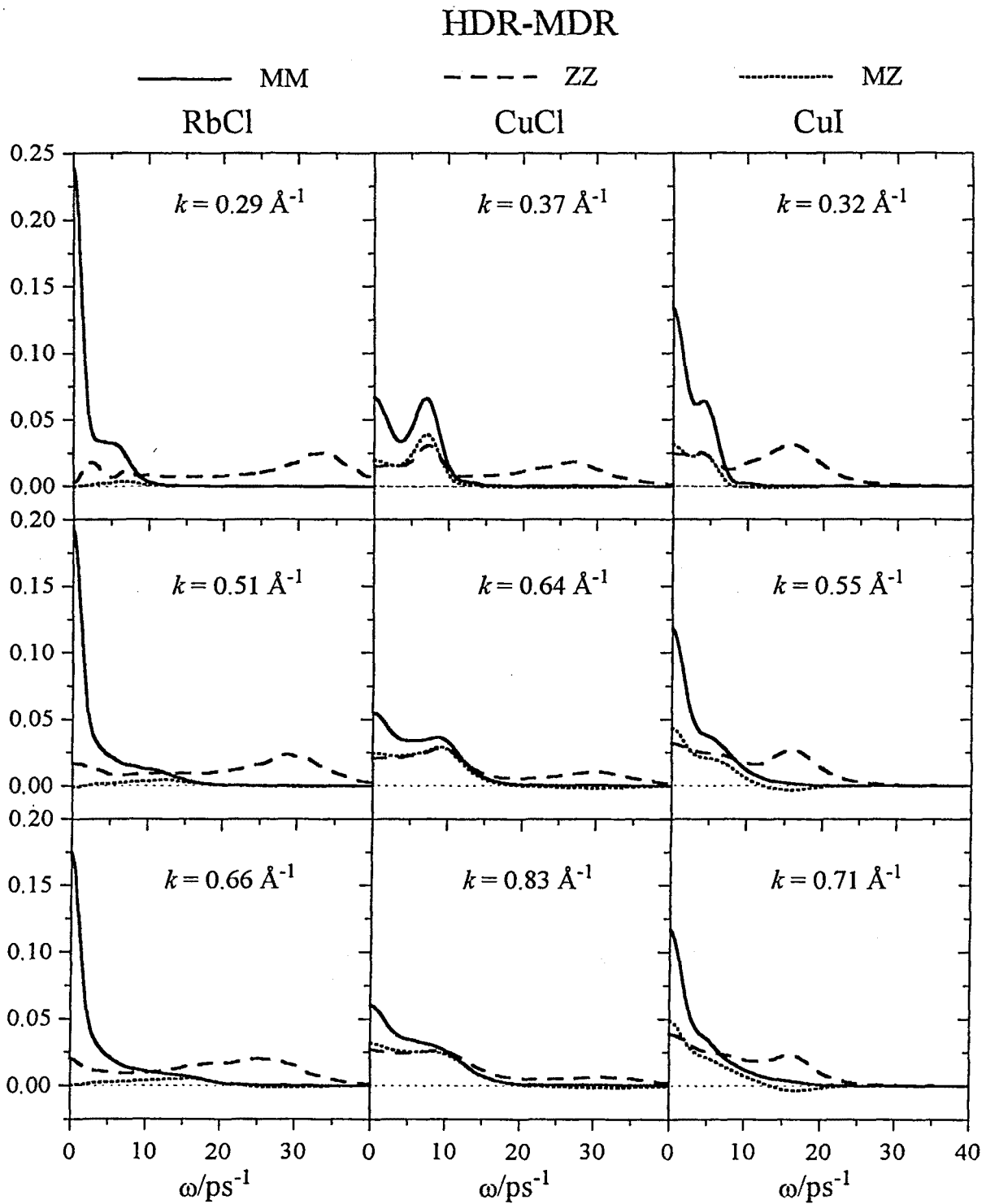


Fig. 6.12: Factors d'estructura dinàmics normalitzats MM (línia contínua), MZ (línia de punts), ZZ (línia discontinua) obtinguts a les simulacions de dinàmica molecular, per al RbCl a 1023 K (primera columna), CuCl a 773 K (segona columna) i CuI a 938 K (tercera columna). Els nombres d'ona són els indicats a la figura i corresponen al HDR-MDR.

En els sistemes estudiats hem vist que $S_{++}(k, \omega)$, $S_{+-}(k, \omega)$ i $S_{--}(k, \omega)$ tenen un primer pic lateral a la mateixa freqüència, que coincideix amb la del pic (o *shoulder*) acústic de $S_{MM}(k, \omega)$. Així mateix, la posició del segon pic lateral de $S_{++}(k, \omega)$, $S_{+-}(k, \omega)$ i $S_{--}(k, \omega)$ també coincideix i es produeix a la mateixa freqüència que el pic òptic de $S_{ZZ}(k, \omega)$.

En el RbCl $S_{MM}(k, \omega)$ i $S_{ZZ}(k, \omega)$ s'assemblen molt a les del KCl. Sembla com si la diferència entre les masses iòniques repercutís poc en els factors d'estructura dinàmics. Pensem que aquesta observació no és extrapolable a qualsevol altre sistema, però en el cas de sistemes coulombians la tendència a mantenir localment la neutralitat de càrrega pot provocar que l'efecte de la diferència de masses quedi en un segon terme.

En el cas de sistemes poc simètrics com el CuCl i el CuI veiem que les correlacions creuades MZ deixen de ser negligibles en el HDR-MDR. A més a més, $S_{ZZ}(k, \omega)$ presenta un pic a la mateixa freqüència que el pic de Brillouin de $S_{MM}(k, \omega)$, que en el cas del CuCl arriba a ser més alt que el pic òptic. És a dir, les fluctuacions de càrrega es veuen afectades per les de massa.

En el CuCl el pic de Brillouin s'observa molt bé i, per als valors de k més petits, té una alçada comparable amb la del pic de Rayleigh, la qual cosa indica que les fluctuacions de la densitat de massa tenen una amplitud d'oscil·lació gran. Shimojo i Kobayashi (1991) també han detectat un pic de Brillouin molt pronunciat en un estudi de dinàmica molecular del AgI. En canvi, en el CuI, tot i que el pic de Brillouin es distingeix bé, no és tant important com en el CuCl. En el CuCl els ions amb més difusivitat són els més pesants i, per tant, sembla que això pot afavorir que el mode acústic sigui més important que en el CuI, on els ions amb més mobilitat són els més lleugers.

A la figura 6.13 presentem les corbes de dispersió dels modes acústics, $\omega_A(k)$, i òptics, $\omega_O(k)$.

A les tres sals s'observa que el mode acústic presenta una dispersió positiva. En el RbCl aquest mode queda reflectit en un *shoulder* a $S_{MM}(k, \omega)$. Aquest *shoulder* es detecta fins a $k_{A\text{màx}} = 0.59 \text{ \AA}^{-1}$, la qual cosa indica que el RbCl no suporta modes oscil·latoris de tipus acústic de longituds d'ona inferiors a unes 2.5 vegades la distància entre ions d'espècies iguals, $\lambda_{A\text{mín}}^* = 2.5$. Aquest valor és sensiblement inferior al del KCl. Malgrat això, per a $0.41 \text{ \AA}^{-1} < k < 0.66 \text{ \AA}^{-1}$ la determinació de la freqüència del mode acústic a partir del *shoulder* és molt imprecisa, i per aquest motiu no hem inclòs aquests punts a la corba de dispersió.

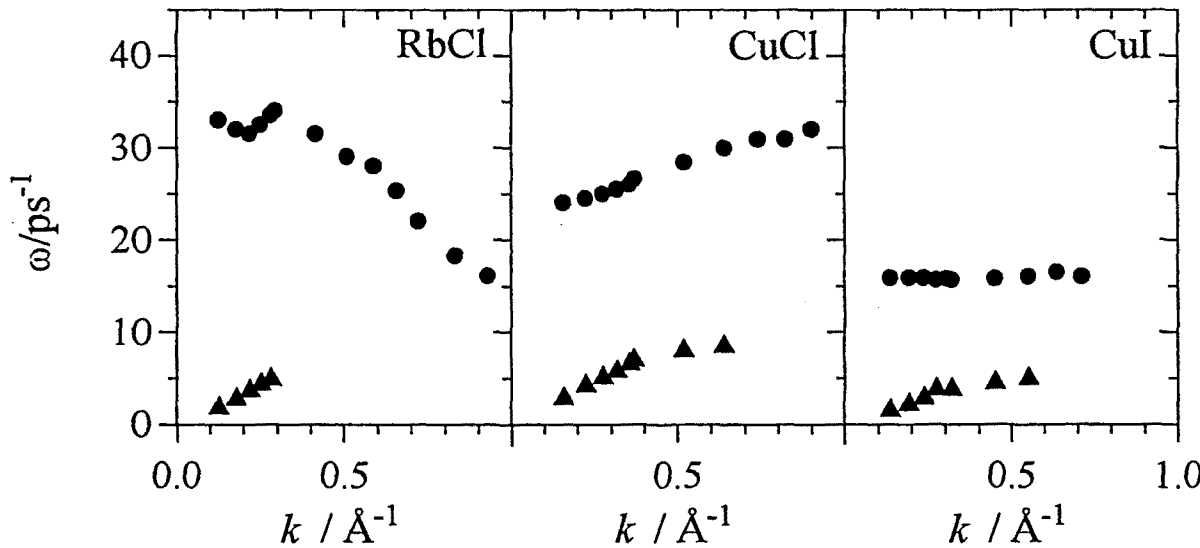


Fig. 6.13: Corbes de dispersió $\omega_A(k)$ (triangles) i $\omega_O(k)$ (cercles), per al RbCl a 1023 K, CuCl a 773 K i CuI a 938 K.

En el CuCl i el CuI el mode acústic queda reflectit en un pic de Brillouin a $S_{MM}(k, \omega)$ que es propaga fins a nombres d'ona $k_{B\text{màx}} \sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ($k_{B\text{màx}}$ és el nombre d'ona màxim en que detectem el pic de Brillouin). Per a longituds d'ona superiors es detecta únicament un *shoulder* que s'observa fins a $k_{A\text{màx}} \sim 1.1 \text{ \AA}^{-1}$. La posició d'aquest *shoulder*, degut a la seva amplada, és difícil de determinar i per aquest motiu no hem representat aquests punts a la corresponent corba de dispersió. En el CuCl i el CuI $\lambda_{A\text{mín}}^*$ és de l'ordre de 1.5, i per tant, inferior als valors del KCl i el RbCl.

A la taula 6.1 comparem els valors experimentals de la velocitat del so, c_{exp} , amb el pendent inicial de la corba de dispersió acústica obtinguda a les simulacions MD, c_{MD} .

	KCl	RbCl	CuCl	CuI
c_{exp} (m/s)	1484 ⁽¹⁾	-	1310 ⁽²⁾	900 ⁽²⁾
c_{MD} (m/s)	1810	1850	1910	950

Taula 6.1: Velocitat del so experimental, c_{exp} , i calculada a partir del pendent inicial de les corbes de dispersió del pic acústic, c_{MD} . (1) Bockris *et al.* 1957, (2) Take-da *et al.* 1989.

Tal i com es pot veure a la taula 6.1, malgrat que els nostres resultats reproduïen l'ordre de magnitud de la velocitat del so, són superiors als valors experimentals. No coneixem gaires estudis de MD en sals foses 1:1 on es calculi c seguint el mètode exposat, ja que això requereix treballar

amb sistemes molt grans. Únicament podem fer referència a les simulacions de Copley i Rahman (1976) del RbBr fos, en què el valor que obtenen també és sensiblement superior al valor experimental (un 25%). Pensem que aquestes discrepàncies poden tenir dos orígens. En primer lloc, per poder determinar c de forma més acurada hauríem d'anar fins a valors de k encara més petits, la qual cosa implica fer les simulacions amb sistemes molt més grans, d'uns 10^5 o 10^6 ions. En segon lloc, no hem d'oblidar que estudiem models. En aquest sentit seria interessant veure quines serien les repercussions que tindria considerar models d'ió polaritzable.

En cap de les sals estudiades no hem observat l'efecte del *fast sound* que alguns autors han descrit en barreges binàries d'espècies de masses atòmiques molt diferenciades [Bosse, J; *et al*, 1986]. En l'article al qual fem referència es fa una simulació d'una barreja d'àtoms de liti i plom ($m_{\text{Pb}}/m_{\text{Li}} \approx 30$) i s'observa que $S_{\text{Li-Li}}(k, \omega)$ presenta dos pics laterals, el primer a la mateixa freqüència que el de $S_{\text{Pb-Pb}}(k, \omega)$ i el segon a una freqüència més elevada. Aquest segon pic també presenta una relació de dispersió de tipus acústic amb un pendent inicial superior a la velocitat del so. Aquest fenomen s'anomena *fast sound*. Més recentment, U. Balucani (1996) també ha observat aquest efecte en aigua líquida.

Les sals que hem estudiat no presenten ni de lluny diferències de masses tan acusades com les del Li i el Pb. A més a més, al tractar-se de sistemes coulombians, que tendeixen a conservar localment la neutralitat de càrrega, veiem difícil que els ions lleugers puguin tenir un mode de vibració totalment independent del dels pesats (de càrrega oposada). Val la pena recordar que en totes les gràfiques de la figura 6.12 $S_{\text{MM}}(k, \omega)$ presenta un únic pic lateral (o *shoulder*) que coincideix amb la posició del segon màxim (o *shoulder*) de $S_{++}(k, \omega)$, $S_{+-}(k, \omega)$ i $S_{--}(k, \omega)$. En cap dels casos hem observat un segon màxim de tipus acústic a freqüències més elevades. Itoh *et al.* (1991), en les simulacions MD d'una sal com el LiI en què la diferència de masses dels ions és força important ($m_{\text{I}}/m_{\text{Li}} \approx 18$), tampoc no han observat l'efecte del *fast sound*.

En relació als modes òptics observem que en el CuCl i el CuI el valor del límit $\omega_o(k \rightarrow 0)$ és inferior que en els halurs alcalins, la qual cosa està relacionada amb el fet que la seva freqüència de plasma és més petita. Això és així perquè hem considerat que tenen una càrrega efectiva inferior a la unitat fonamental de càrrega o, el que és equivalent, la seva constant dielèctrica és superior a 1.

		KCl	RbCl	CuCl	CuI
Mode acústic	$k_{\text{màx}} (\text{\AA}^{-1})$	1.6	1.5	1.9	1.7
	$d_{\text{iguals}} (\text{\AA})$	3.9	4.2	3.3	3.7
	$k_{\text{B màx}} (\text{\AA}^{-1})$			0.64	0.45
	$k_{\text{A màx}} (\text{\AA}^{-1})$	0.4	0.59	1.1	1.1
	$\lambda_{\text{A mín}}^*$	4	2.5	1.7	1.4
Mode òptic	$k_{\text{P màx}} (\text{\AA}^{-1})$	0.95	1.1	0.9	0.7
	$k_{\text{O màx}} (\text{\AA}^{-1})$	1.3	1.2	1.5	1.5
	$\lambda_{\text{O mín}}^*$	1.2	1.2	1.3	1.1

Taula 6.2: $k_{\text{màx}}$ nombre d'ona al qual es produeix el pic de $S_{\text{ZZ}}(k)$, d_{iguals} distància entre capes d'ions iguals consecutives, $k_{\text{B màx}}$ nombre d'ona màxim al qual detectem el pic de Brillouin, $k_{\text{A màx}}$ nombre d'ona màxim al qual detectem el *shoulder* acústic, $\lambda_{\text{A mín}}^*$ longitud d'ona mínima en què la sal suporta modes oscil·latoris de tipus acústic (en unitats de distància entre capes d'ions de la mateixa espècie), $k_{\text{P màx}}$ nombre d'ona màxim al qual detectem el pic plasmó, $k_{\text{O màx}}$ nombre d'ona màxim al qual detectem el *shoulder* òptic, $\lambda_{\text{O mín}}^*$ longitud d'ona mínima en què la sal suporta modes oscil·latoris de tipus òptic (en unitats de distància entre capes d'ions de la mateixa espècie), per al KCl, RbCl, CuCl i CuI.

En el RbCl la relació de dispersió dels modes òptics és inicialment negativa, presenta un petit mínim ($k \approx 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) seguit d'un màxim ($k \approx 0.3 \text{ \AA}^{-1}$) després del qual $\omega_{\text{O}}(k)$ decau amb k . Aquest mínim s'ha observat per als valors de k en què s'ha fet la simulació amb 2744 partícules, i no es pot atribuir a un canvi de comportament associat a passar a treballar amb el sistema de 216 ions. El canvi de sistema correspon als punts amb $k = 0.28$ i 0.29 \AA^{-1} que a la corba de dispersió pràcticament coincideixen.

Per altra banda, en el CuCl la freqüència d'oscil·lació del mode òptic augmenta a mesura que ho fa k . En el CuI la dispersió d'aquest mode és pràcticament nul·la.

Com es veu a la taula 6.2, en totes les sals estudiades el mode òptic deixa d'observar-se per a valors de k més grans que l'acústic, $k_{\text{O màx}} > k_{\text{A màx}}$. El pic òptic s'observa fins a $k_{\text{P màx}} \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. Per a nombres d'ona més grans es detecta un *shoulder* que està present fins $k_{\text{O màx}}$ (poc abans de $k_{\text{màx}}$). És a dir, les sals foses estudiades no suporten modes oscil·latoris de tipus òptic amb una longitud d'ona inferior a l'espaiat entre veïns iguals, $\lambda_{\text{O mín}}^* \approx 1.2$.

6.3.2 Fluctuacions de densitat en el MDR

En el règim de dinàmica molecular no observem els pics acústics i òptics, i aleshores hem estudiat com canvia l'amplada a mitja alçada dels factors d'estructura dinàmics en funció de k . Així com en el HDR-MDR les freqüències dels pics de $S_{++}(k, \omega)$ i $S_{--}(k, \omega)$ coincideixen amb $\omega_A(k)$ i $\omega_O(k)$, veurem que en el MDR la seva amplada a mitja alçada no sempre és la mateixa ni coincideix amb la de $S_{MM}(k, \omega)$ i $S_{ZZ}(k, \omega)$.

A les gràfiques de la dreta de la figura 6.14 comparem l'amplada a mitja alçada de $S_{++}(k, \omega)$ i $S_{--}(k, \omega)$, és a dir, $\Delta\omega_{++}(k)$ i $\Delta\omega_{--}(k)$, amb $\Delta\omega_{MM}(k)$ i $\Delta\omega_{ZZ}(k)$. Hem focalitzat l'atenció en la zona central del MDR, que correspon a nombres d'ona al voltant de k_{\max} .

En el KCl $\Delta\omega_{++}(k)$ i $\Delta\omega_{--}(k)$ són idèntiques, i per aquest motiu només hem representat $\Delta\omega_{++}(k)$. En el RbCl, on les masses iòniques són diferents, seguim observant que $\Delta\omega_{++}(k) \approx \Delta\omega_{--}(k)$. Això indica que en el MDR, quan la mida dels ions és semblant, l'amplada a mitja alçada dels factors d'estructura dinàmics no depèn gaire de la massa d'aquests. Per altra banda, en el CuCl i el CuI $\Delta\omega_{++}(k) > \Delta\omega_{--}(k)$, la qual cosa indica que les fluctuacions en la densitat d'anions tenen una vida mitjana més elevada que les dels cations. Pensem que això pot estar relacionat amb el fet que els cations, que són els ions petits, tenen una estructura menys marcada i un comportament més difusiu que els anions. Crida l'atenció que en el CuCl el mínim de $\Delta\omega_{++}(k)$ és molt accentuat.

A les quatre sals de la figura veiem que $\Delta\omega_{MM}(k)$ i $\Delta\omega_{ZZ}(k)$ presenten un mínim al voltant de k_{\max} que va acompanyat d'un mínim de $\Delta\omega_{++}(k)$ i $\Delta\omega_{--}(k)$. Únicament en el CuI sembla que el mínim de $\Delta\omega_{++}(k)$ i $\Delta\omega_{--}(k)$ es produeix una mica abans de k_{\max} . Cal destacar que el decaïment cap al mínim de $\Delta\omega_{ZZ}(k)$ és molt més brusc que el de $\Delta\omega_{MM}(k)$. Recordem, però, que a l'apartat anterior hem vist que el mode òptic persisteix en forma de *shoulder* a $S_{ZZ}(k, \omega)$ fins molt a prop de k_{\max} , i en conseqüència, l'amplada a mitja alçada de la funció és elevada degut a la presència d'aquest *shoulder*.

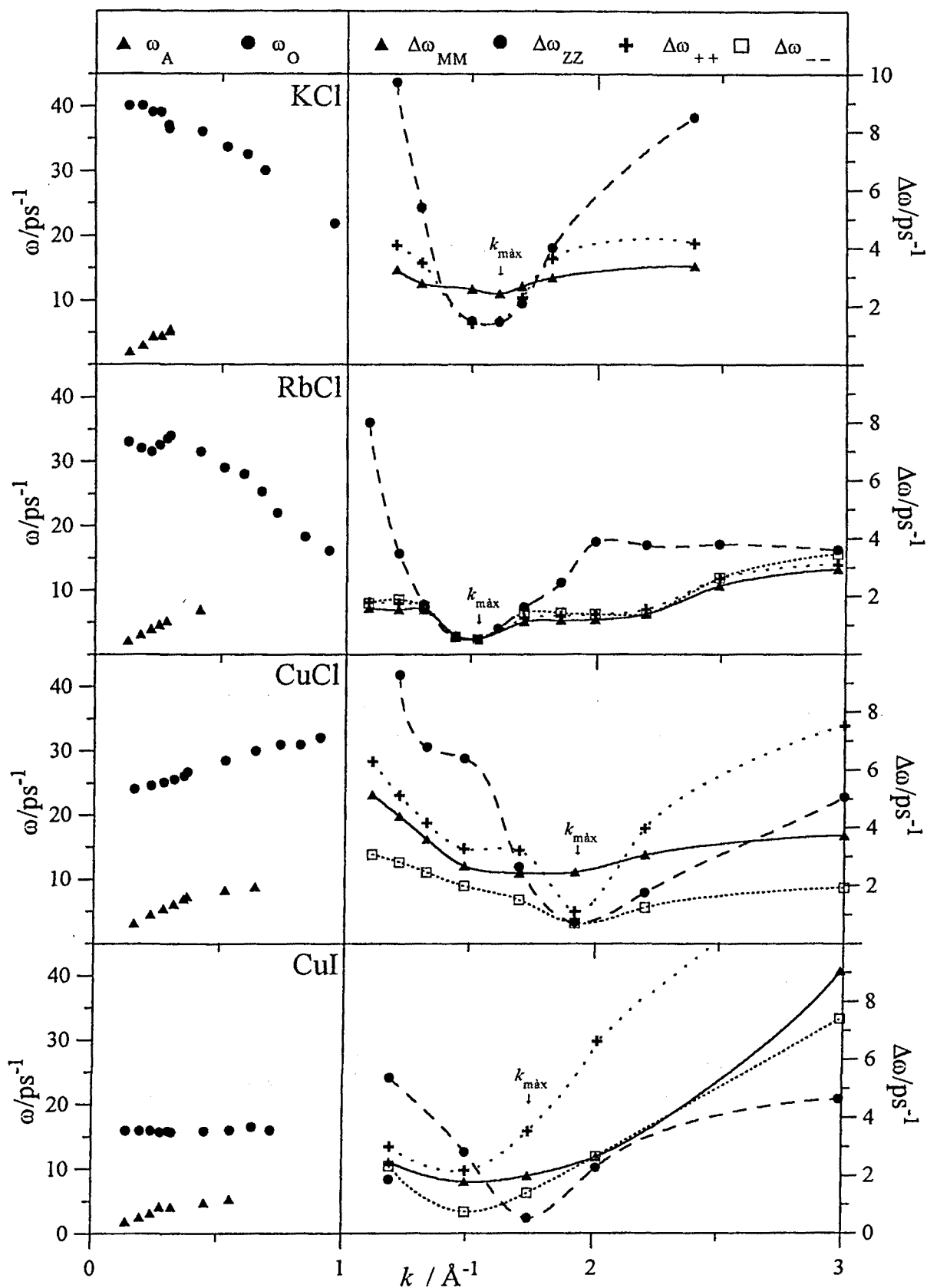


Fig. 6.14: A les gràfiques de l'esquerra corbes de dispersió $\omega_A(k)$ (triangles) i $\omega_O(k)$ (cercles). A les gràfiques de la dreta amplada a mitja alçada dels factors d'estructura dinàmics $S_{++}(k, \omega)$ (creus), $S_{--}(k, \omega)$ (quadrats), $S_{MM}(k, \omega)$ (triangles) i $S_{ZZ}(k, \omega)$ (triangles) en el règim de dinàmica molecular, per al KCl a 1173 K, RbCl a 1023 K, CuCl a 773 K i CuI a 938 K. k_{\max} indica quina és la posició del pic principal de $S_{ZZ}(k)$. Les creus, els quadrats, els triangles i els cercles els hem unit amb una línia de punts separats, de punts junts, contínua i discontinua, respectivament, per facilitar la visualització de la funció.

Per a les quatre sals observem que $\Delta\omega_{MM}(k_{\text{màx}}) > \Delta\omega_{ZZ}(k_{\text{màx}})$, és a dir, a $k_{\text{màx}}$ les fluctuacions en la densitat de càrrega tenen una vida mitjana més elevada que les fluctuacions en la densitat de massa. Aquesta observació pot estar relacionada amb el fet que el factor d'estructura estàtic $S_{ZZ}(k)$ presenta un pic molt més prominent que $S_{MM}(k)$, la qual cosa indica que les fluctuacions en la densitat de càrrega són més probables que les de la densitat de massa.

A la gràfica 6.14 també observem que en el CuCl i el CuI $\Delta\omega_{MM}(k)$ evoluciona entre les corbes $\Delta\omega_{++}(k)$ i $\Delta\omega_{--}(k)$. Hi ha una única excepció a aquesta tendència que es produeix en el CuCl a $k_{\text{màx}}$. En el KCl i el RbCl $\Delta\omega_{ZZ}(k)$ és superior, i al voltant del mínim pràcticament coincideix, amb $\Delta\omega_{++}(k)$ i $\Delta\omega_{--}(k)$. En el CuCl i el CuI el comportament és lleugerament diferent, per a $k < k_{\text{màx}}$ $\Delta\omega_{ZZ}(k) > \Delta\omega_{++}(k) > \Delta\omega_{--}(k)$ mentre que per a $k > k_{\text{màx}}$ en el CuCl $\Delta\omega_{++}(k) > \Delta\omega_{ZZ}(k) > \Delta\omega_{--}(k)$, i en el CuI $\Delta\omega_{++}(k) > \Delta\omega_{--}(k) > \Delta\omega_{ZZ}(k)$.

Quan anem a nombres d'ona més grans que 3 \AA^{-1} es produeix gradualment la transició al FPR. De l'expressió 6.23 deduïm que en aquest límit l'amplada a mitja alçada dels factors d'estructura dinàmics dels ions lleugers és superior a la dels ions pesants.

